

POWERED BY Dialog

BEST AVAILABLE COPY

MANUFACTURING METHOD OF ELECTRON EMISSION BODY, MANUFACTURING METHOD OF COLD-CATHODE FIELD ELECTRON EMISSION ELEMENT, AND MANUFACTURING METHOD OF COLD- CATHODE FIELD ELECTRON EMISSION DISPLAY DEVICE**Publication Number:** 2003-168355 (JP 2003168355 A) , June 13, 2003**Inventors:**

- YAGI TAKAO
- SHIMAMURA TOSHIKI

Applicants

- SONY CORP

Application Number: 2001-366097 (JP 2001366097) , November 30, 2001**International Class:**

- H01J-009/02

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a cold-cathode field electron emission element with a tip part oriented. **SOLUTION:** This manufacturing method of a cold-cathode field electron emission element comprises: (a) a process for forming a complex layer 22 with a carbon nano-tube structure 20 embedded by a matrix 21 on a desired region of a cathode electrode 11 formed on a base 10; and (b) a process for obtaining an electron emission part 15 having the structure 20 embedded in the matrix 21 with the tip part projected by sticking a separation layer 24 to the surface of the complex layer 22 and thereafter mechanically peeling off the separation layer 24. **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 7674493

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-168355
(P2003-168355A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 J 9/02

識別記号

F I

H 0 1 J 9/02

テーマコード* (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数47 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2001-366097(P2001-366097)

(22) 出願日 平成13年11月30日 (2001.11.30)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 八木 貴郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 島村 敏規

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 100094363

弁理士 山本 孝久

(54) 【発明の名称】 電子放出体の製造方法、冷陰極電界電子放出素子の製造方法、並びに、冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法

(57) 【要約】

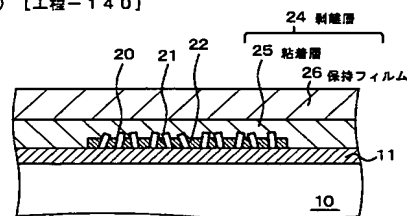
【課題】先端部が配向された冷陰極電界電子放出素子の製造方法を提供する。

【解決手段】冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、

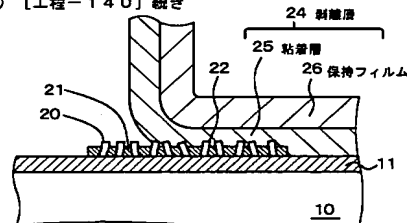
(a) 支持体10上に設けられたカソード電極11の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体20がマトリックス21によって埋め込まれた複合体層22を形成する工程と、(b) 複合体層22の表面に剥離層24を付着させた後、剥離層24を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出部15を得る工程から成る。

【図5】

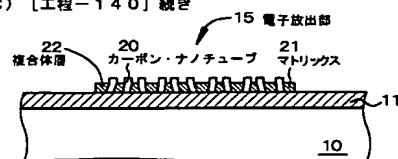
(A) 【工程-140】



(B) 【工程-140】 続き



(C) 【工程-140】 続き



【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 基体上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、

(b) 複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出体を得る工程、から成ることを特徴とする電子放出体の製造方法。

【請求項2】剥離層の機械的な引き剥がしは、引き剥がし力が基体の法線方向の成分を有した状態にて行うことを特徴とする請求項1に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項3】剥離層は、粘着層あるいは接着層と、該粘着層あるいは接着層を保持する保持フィルムから成り、複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、剥離層を構成する粘着層あるいは接着層を複合体層の表面に圧着する方法から成ることを特徴とする請求項1に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項4】剥離層は、接着層と、該接着層を保持する保持フィルムから成り、複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、複合体層の表面に剥離層に接着層を形成した後、剥離層上に保持フィルムを載置し、次いで、接着層を複合体層の表面及び保持フィルムに接着させる方法から成ることを特徴とする請求項1に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項5】前記工程(a)は、カーボン・ナノチューブ構造体を有機溶媒中に分散させたものを基体の所望の領域上に塗布し、有機溶媒を除去した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボンで被覆する工程から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項6】ダイヤモンド状アモルファスカーボンは、波長514.5nmのレーザ光を用いたラマン・スペクトルにおいて、波数1400乃至1630 cm^{-1} の範囲で半値幅50 cm^{-1} 以上のピークを有することを特徴とする請求項5に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項7】前記工程(a)は、カーボン・ナノチューブ構造体をCVD法にて基体の所望の領域上に形成した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボンで被覆する工程から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項8】ダイヤモンド状アモルファスカーボンは、波長514.5nmのレーザ光を用いたラマン・スペクトルにおいて、波数1400乃至1630 cm^{-1} の範囲で半値幅50 cm^{-1} 以上のピークを有することを特徴とする請求項7に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項9】前記工程(a)は、バインダー材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものを基体の所

望の領域に塗布した後、バインダー材料の焼成あるいは硬化を行う工程から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項10】前記工程(a)は、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を基体上に塗布した後、金属化合物を焼成する工程から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項11】金属化合物は、有機金属化合物から成ることを特徴とする請求項10に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項12】金属化合物は、有機酸金属化合物から成ることを特徴とする請求項10に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項13】金属化合物は、金属塩から成ることを特徴とする請求項10に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項14】マトリックスは、導電性を有する金属酸化物から成ることを特徴とする請求項10に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項15】マトリックスは、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム-錫、酸化亜鉛、酸化アンチモン、又は、酸化アンチモン-錫から成ることを特徴とする請求項14に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項16】マトリックスの体積抵抗率は、 $1 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 乃至 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ であることを特徴とする請求項10に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項17】前記工程(a)において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液の基体上への塗布中に、若しくは塗布した後、基体を加熱することを特徴とする請求項10に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項18】金属化合物は、有機金属化合物から成ることを特徴とする請求項17に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項19】金属化合物は、有機酸金属化合物から成ることを特徴とする請求項17に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項20】金属化合物は、金属塩から成ることを特徴とする請求項17に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項21】カーボン・ナノチューブ構造体は、カーボン・ナノチューブ及び/又はカーボン・ナノファイバーから成ることを特徴とする請求項1に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項22】複合体層の表面に剥離層を付着させる前に、マトリックスの表層部を除去することを特徴とする請求項1に記載の電子放出体の製造方法。

【請求項23】(A) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、

(B) カソード電極上に形成された電子放出部、から成

る冷陰極電界電子放出素子の製造方法であって、

(a) 支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、

(b) 複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 24】 (A) 支持体上に設けられたカソード電極、

(B) 支持体及びカソード電極の上に形成された絶縁層、

(C) 絶縁層上に形成されたゲート電極、

(D) ゲート電極及び絶縁層に形成された開口部、及び、

(E) 開口部の底部に露出した電子放出部、から成る冷陰極電界電子放出素子の製造方法であって、

(a) 支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、

(b) 全面に絶縁層を形成する工程と、

(c) 絶縁層上にゲート電極を形成する工程と、

(d) 少なくとも絶縁層に開口部を形成し、該開口部の底部に前記複合体層を露出させる工程と、

(e) 複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 25】 剥離層の機械的な引き剥がしは、引き剥がし力が支持体の法線方向の成分を有した状態で行うことを特徴とする請求項 23 又は請求項 24 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 26】 剥離層は、粘着層あるいは接着層と、該粘着層あるいは接着層を保持する保持フィルムから成り、

複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、剥離層を構成する粘着層あるいは接着層を複合体層の表面に圧着する方法から成ることを特徴とする請求項 23 又は請求項 24 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 27】 剥離層は、接着層と、該接着層を保持する保持フィルムから成り、

複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、複合体層の表面に剥離層に接着層を形成した後、剥離層上に保持フィルムを載置し、次いで、接着層を複合体層の表面及び保持フィルムに接着させる方法から成ることを特徴とする請求項 23 又は請求項 24 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 28】 前記工程 (a) は、カーボン・ナノチュ

ーブ構造体を有機溶媒中に分散させたものをカソード電極の所望の領域上に塗布し、有機溶媒を除去した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボンで被覆する工程から成ることを特徴とする請求項 23 乃至請求項 27 のいずれか 1 項に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 29】 ダイヤモンド状アモルファスカーボンは、波長 514.5 nm のレーザ光を用いたラマン・スペクトルにおいて、波数 1400 乃至 1630 cm^{-1} の範囲で半値幅 50 cm^{-1} 以上のピークを有することを特徴とする請求項 28 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 30】 前記工程 (a) は、カーボン・ナノチューブ構造体を CVD 法にてカソード電極の所望の領域上に形成した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボンで被覆する工程から成ることを特徴とする請求項 23 乃至請求項 27 のいずれか 1 項に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 31】 ダイヤモンド状アモルファスカーボンは、波長 514.5 nm のレーザ光を用いたラマン・スペクトルにおいて、波数 1400 乃至 1630 cm^{-1} の範囲で半値幅 50 cm^{-1} 以上のピークを有することを特徴とする請求項 30 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 32】 前記工程 (a) は、バインダー材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極の所望の領域に塗布した後、バインダー材料の焼成あるいは硬化を行う工程から成ることを特徴とする請求項 23 乃至請求項 27 のいずれか 1 項に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 33】 前記工程 (a) は、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成する工程から成ることを特徴とする請求項 23 乃至請求項 27 のいずれか 1 項に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 34】 金属化合物は、有機金属化合物から成ることを特徴とする請求項 33 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 35】 金属化合物は、有機酸金属化合物から成ることを特徴とする請求項 33 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 36】 金属化合物は、金属塩から成ることを特徴とする請求項 33 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 37】 マトリックスは、導電性を有する金属酸化物から成ることを特徴とする請求項 33 に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項 38】 マトリックスは、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム-錫、酸化亜鉛、酸化アンチモン、又は、酸化アンチモン-錫から成ることを特徴とする請

求項37に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項39】マトリックスの体積抵抗率は、 $1 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 乃至 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ であることを特徴とする請求項33に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項40】前記工程(a)において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液のカソード電極上への塗布中に、若しくは塗布した後、支持体を加熱することを特徴とする請求項33に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項41】金属化合物は、有機金属化合物から成ることを特徴とする請求項40に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項42】金属化合物は、有機酸金属化合物から成ることを特徴とする請求項40に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項43】金属化合物は、金属塩から成ることを特徴とする請求項40に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項44】カーボン・ナノチューブ構造体は、カーボン・ナノチューブ及び／又はカーボン・ナノファイバーから成ることを特徴とする請求項23又は請求項24に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項45】複合体層の表面に剝離層を付着させる前に、マトリックスの表層部を除去することを特徴とする請求項23又は請求項24に記載の冷陰極電界電子放出素子の製造方法。

【請求項46】冷陰極電界電子放出素子が複数設けられたカソードパネル、及び、蛍光体層とアノード電極とを備えたアノードパネルが、それらの周縁部で接合されて成る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子は、

(A) 支持体上に形成されたカソード電極、及び、
(B) カソード電極上に形成された電子放出部、から成り、

冷陰極電界電子放出素子を、

(a) 支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、

(b) 複合体層の表面に剝離層を付着させた後、剝離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、によって形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【請求項47】冷陰極電界電子放出素子が複数設けられたカソードパネル、及び、蛍光体層とアノード電極とを備えたアノードパネルが、それらの周縁部で接合されて成る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子は、

(A) 支持体上に設けられたカソード電極、

(B) 支持体及びカソード電極の上に形成された絶縁層、

(C) 絶縁層上に形成されたゲート電極、

(D) ゲート電極及び絶縁層に形成された開口部、及び、

(E) 開口部の底部に露出した電子放出部、から成り、冷陰極電界電子放出素子を、

(a) 支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、

(b) 全面に絶縁層を形成する工程と、

(c) 絶縁層上にゲート電極を形成する工程と、

(d) 少なくとも絶縁層に開口部を形成し、該開口部の底部に前記複合体層を露出させる工程と、

(e) 複合体層の表面に剝離層を付着させた後、剝離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、

によって形成することを特徴とする冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出体その製造方法、冷陰極電界電子放出素子の製造方法、並びに、冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カーボン・ナノチューブと呼ばれる、カーボングラファイトシートが巻かれたチューブ構造を有するカーボン結晶体や、カーボン・ナノファイバーが発見された。カーボン・ナノチューブの直径は1nm~200nm程度であり、1層のカーボングラファイトシートが巻かれた構造を有する単層カーボン・ナノチューブと、2層以上のカーボングラファイトシートが巻かれた構造を有する多層カーボン・ナノチューブが知られている。このようなナノサイズでチューブ構造を有する結晶体は、他に類を見ず、特異な物質として位置付けられている。更に、カーボン・ナノチューブは、カーボングラファイトシートの巻かれ方に依存して、半導体にも導体にもなり得る性質を持ち、これらの特異な性質から電子・電気デバイスへの応用が期待されている。

【0003】真空中に置かれた金属や半導体等に或る閾値以上の強さの電界を与えると、金属や半導体の表面近傍のエネルギー障壁を電子が量子トンネル効果によって通過し、常温でも真空中に電子が放出されるようになる。かかる原理に基づく電子放出は、冷陰極電界電子放出、あるいは単に電界放出(フィールド・エミッション)と呼ばれる。近年、この電界放出の原理を適用した冷陰極電界電子放出素子を画像表示に応用した平面型の冷陰極電界電子放出表示装置、所謂フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)が提案されており、高

輝度、低消費電力等の長所を有することから、従来の陰極線管（CRT）に代わる画像表示装置として期待されている。

【0004】このような冷陰極電界電子放出素子（以下、電界放出素子と略称する場合がある）を冷陰極電界電子放出表示装置（以下、単に、表示装置と呼ぶ場合がある）に適用する場合、放出電流値として $1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ が要求され、マイクロ波増幅器に適用する場合、放出電流値として 100 mA/cm^2 以上が要求される。また、長時間（例えば10万時間以上）に亘って安定して電子を放出し得ることが要求される一方、短時間（ミリ秒程度）における電子放出の安定性（即ち、ノイズが少ないこと）も要求される。これらの要求を満足するためには、電界放出素子の電子放出部を構成する材料が化学的に安定であること、低い電圧での電子放出が可能なこと（即ち、閾値電圧が低いこと）、温度に対する電子放出特性の変動が少ないこと等が要求されるほか、電子放出部近傍を高真空に保持すること、電子放出部近傍にガスを放出する物質が存在しないことも要求される。

【0005】このような電界放出素子あるいは表示装置は、カーボン・ナノチューブやカーボン・ナノファイバー（以下、これらを総称して、カーボン・ナノチューブ構造体と呼ぶ）の応用が最も期待される分野の1つである。即ち、カーボン・ナノチューブ構造体は、結晶性が非常に高いが故に、化学的、物理的、熱的に安定した材料である。そして、カーボン・ナノチューブ構造体は、非常に高いアスペクト比を有し、先端部に電界集中させ易く、高融点金属に比べて閾値電界が低く、しかも、電子放出効率が高く、表示装置に備えられた電界放出素子の電子放出部を構成する要素として優れた材料である。また、トランジスタのアクティブマトリックスもカーボン・ナノチューブ構造体の応用が期待される分野の1つである。即ち、カーボン・ナノチューブ構造体を、トランジスタにおける電子の通り道であるアクティブマトリックスに応用することで、より小型で低消費電力のトランジスタが得られるとされている。

【0006】現在、カーボン・ナノチューブ構造体は、化学的気相成長法（CVD法）により製造され、あるいは又、アーク放電法やレーザアブレーション法等の物理的気相成長法（PVD法）により製造されている。

【0007】カーボン・ナノチューブ構造体から構成された電界放出素子は、従来、（1）支持体上にカソード電極を形成する工程、（2）全面に絶縁層を形成する工程、（3）絶縁層上にゲート電極を形成する工程、

（4）少なくとも絶縁層に開口部を形成し、この開口部の底部にカソード電極を露出させる工程、（5）この露出したカソード電極上に、カーボン・ナノチューブ構造体から成る電子放出部を形成する工程、を経て製造される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】通常、上記の工程

（4）において設けられた開口部の直径は 10^{-6} m オーダーである。それ故、上記の工程（5）において、開口部の底部に露出したカソード電極上にプラズマCVD法によってカーボン・ナノチューブ構造体を均一に形成することは、表示装置が大面積になると大きな困難を伴うし、既に形成されているゲート電極、開口部、カソード電極等の電界放出素子構成要素に損傷が発生する場合もある。また、プラズマCVD法にてカーボン・ナノチューブ構造体を形成する際、安価なガラス基板を使用すると、形成温度を非常に低温（ 500°C 以下）にする必要があるが、このような形成温度ではカーボン・ナノチューブ構造体の結晶性の劣化が生じる。一方、形成温度を高温に保とうとすると、基板としてセラミックス等の高温に耐え得る基板を使用しなければならず、コスト増となる。更には、形成中に絶縁層からの脱離ガスによる影響で、カーボン・ナノチューブ構造体の成長が阻害されるといった問題もある。

【0009】このような問題を回避するために、上記の工程（1）に引き続き、カソード電極上にカーボン・ナノチューブ構造体から成る電子放出部を形成する方法もある。ところで、特性の優れたカーボン・ナノチューブ構造体をプラズマCVD法にて形成しようとする、支持体加熱温度を 500°C を越える非常に高い温度としなければならず、安価なガラス基板を使用できないという問題がある。一方、 500°C 以下の支持体加熱温度とすることによって安価なガラス基板の使用を試みた場合、形成されたカーボン・ナノチューブ構造体の機械的強度が低い。その結果、上記の工程（4）において、少なくとも絶縁層に開口部を形成し、開口部の底部に電子放出部を露出させたとき、開口部の形成に起因して電子放出部を構成するカーボン・ナノチューブ構造体に損傷が発生する虞がある。

【0010】上記の工程（5）において、カーボン・ナノチューブ構造体を有機系バインダー材料あるいは無機系バインダー材料（例えば、水ガラス）と共に溶媒中に分散させておき、かかる分散液を全面にスピンコーティング法等によって塗布し、溶媒を除去し、バインダー材料を焼成、硬化する方法も提案されている。ところで、このような方法では、開口部内のカーボン・ナノチューブ構造体によるカソード電極とゲート電極との短絡を防止するために、開口部の径を大きくし、更には、絶縁層の厚さを厚くする必要がある。しかしながら、このような対策を採用した場合、カーボン・ナノチューブ構造体の近傍において高い電界強度を形成することが困難となり、カーボン・ナノチューブ構造体からの電子放出効率の低下を招くといった問題がある。

【0011】上記の工程（1）に引き続き、カーボン・ナノチューブ構造体を有機系あるいは無機系バインダー

材料と共に溶媒中に分散させておき、かかる分散液を全面にスピンコーティング法等によって塗布し、溶媒を除去し、バインダー材料を焼成、硬化する方法も考えられる。しかしながら、このような方法では、カーボン・ナノチューブ構造体がバインダー材料に埋め込まれてしまうため、カーボン・ナノチューブ構造体からの電子放出効率の低下を招くといった問題がある。

【0012】また、化学的に安定した SiO_2 等の酸化物材料をバインダー材料として使用することも可能ではあるが、絶縁材料であるが故にカソード電極と電子放出部との間に電子の移動経路を形成し難く、電子放出部からの電子放出のためには、何らかの手段をもってカソード電極と電子放出部との間に電子の移動経路を確立しなければならない。

【0013】更には、カーボン・ナノチューブ構造体の先端部を支持体の法線方向に近づく方向に出来る限り配向させることが好ましい。このような状態を達成することによって、電子放出部の電子放出特性の向上、電子放出特性の均一化を図ることができる。ところで、現状では、カーボン・ナノチューブ構造体の先端部のこのような配向を達成するための方法として、例えば、磁性材料（例えば、鉄やコバルト、ニッケル）を内包したカーボン・ナノチューブ構造体、あるいは又、表面に磁性材料層が形成されたカーボン・ナノチューブ構造体を製造し、係るカーボン・ナノチューブ構造体から電子放出部を製造する際、磁界中にカーボン・ナノチューブ構造体を置く方法が提案されている。しかしながら、このような方法は煩雑な方法であるし、磁界を形成するための装置が必要とされるし、均一な磁界を形成しなければならないといった問題もある。

【0014】以上に説明した問題点、各種の要求をまとめると以下のとおりとなる。

- 【0015】① 表示装置の大面积化に対する対応
- ② ゲート電極、開口部、カソード電極、電子放出部等の電界放出素子構成要素への損傷発生防止
- ③ 電界放出素子製造プロセス温度の低温化
- ④ カーボン・ナノチューブ構造体からの電子放出効率の低下の抑制
- ⑤ 下地（例えば、カソード電極）へのカーボン・ナノチューブ構造体の固定方法
- ⑥ カーボン・ナノチューブ構造体の先端部の配向

【0016】従って、本発明の目的は、上記①～⑥の問題点や要求を解消、対処することができ、更には、電子放出部あるいは電子放出体を構成するカーボン・ナノチューブ構造体に損傷が発生し難い構造を有し、しかも、電子放出効率の高い電子放出体を製造する方法、冷陰極電界電子放出素子の製造方法、並びに、冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた

めの本発明の電子放出体の製造方法は、（a）基体上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス（母材あるいは地材とも呼ばれる）によって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、（b）複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出体を得る工程、から成ることを特徴とする。

【0018】本発明の電子放出体の製造方法によって、冷陰極電界電子放出素子の電子放出部や、陰極線管に組み込まれる電子銃における電子線源に例示される各種電子線源、蛍光表示管を得ることができる。

【0019】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、

（A）支持体上に形成されたカソード電極、及び、

（B）カソード電極上に形成された電子放出部、から成る冷陰極電界電子放出素子の製造方法であって、（a）支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、（b）複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする。

【0020】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法は、

（A）支持体上に設けられたカソード電極、（B）支持体及びカソード電極の上に形成された絶縁層、（C）絶縁層上に形成されたゲート電極、（D）ゲート電極及び絶縁層に形成された開口部、及び、（E）開口部の底部に露出した電子放出部、から成る冷陰極電界電子放出素子の製造方法であって、（a）支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、（b）全面に絶縁層を形成する工程と、（c）絶縁層上にゲート電極を形成する工程と、（d）少なくとも絶縁層に開口部を形成し、該開口部の底部に前記複合体層を露出させる工程と、（e）複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、から成ることを特徴とする。

【0021】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、冷陰極電界電子放出素子が複数設けられたカソードパネル、及び、蛍光体層とアノード電極とを備えたアノードパネルが、それらの周縁部で接合されて成る、所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子は、（A）支持体上に形成されたカソード電極、及び、（B）カソード電極上に

形成された電子放出部、から成り、冷陰極電界電子放出素子を、(a) 支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、(b) 複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、によって形成することを特徴とする。

【0022】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法は、冷陰極電界電子放出素子が複数設けられたカソードパネル、及び、蛍光体層とアノード電極とを備えたアノードパネルが、それらの周縁部で接合されて成る、所謂3電極型の冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法であって、冷陰極電界電子放出素子は、(A) 支持体上に設けられたカソード電極、(B) 支持体及びカソード電極の上に形成された絶縁層、(C) 絶縁層上に形成されたゲート電極、(D) ゲート電極及び絶縁層に形成された開口部、及び、(E) 開口部の底部に露出した電子放出部、から成り、冷陰極電界電子放出素子を、(a) 支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する工程と、(b) 全面に絶縁層を形成する工程と、(c) 絶縁層上にゲート電極を形成する工程と、(d) 少なくとも絶縁層に開口部を形成し、該開口部の底部に前記複合体層を露出させる工程と、(e) 複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出部を得る工程、によって形成することを特徴とする。

【0023】本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法あるいは本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、カソード電極の所望の領域上に複合体層を形成した後、複合体層上にパッファ層を形成してもよい。パッファ層を形成することによって、少なくとも絶縁層に開口部を形成したとき、開口部の形成完了を確実に検知することが可能となる。尚、パッファ層を構成する材料は、絶縁層を構成する材料に対してエッチング選択比を有する材料から適宜選択すればよく、導電材料であっても絶縁材料であってもよい。

【0024】また、本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは、本発明の第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法においては、支持体上に設けられたカソード電極の所望の領域上に複合体層を形成するが、この場合、開口部の底部に相当するカソード電極の部分に複合体層を形成してもよいし、ストライプ状のカソード電極の射影像とストラ

イプ状のゲート電極の射影像が重複する領域（電子放出領域と呼ぶ）を占めるカソード電極の部分に複合体層を形成してもよいし、あるいは又、ストライプ状のカソード電極全体に複合体層を形成してもよい。更には、複合体層が電氣的に絶縁物である場合には、カソード電極及び支持体の上に複合体層を形成してもよい。尚、開口部の底部に相当するカソード電極の部分にのみ複合体層を形成すれば、カーボン・ナノチューブ構造体が隣接する開口部を跨って配置されることがなくなり、リークの発生を確実に防止することができる。

【0025】本発明の電子放出体の製造方法、本発明の第1の態様若しくは第2の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法、あるいは又、本発明の第1の態様若しくは第2の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法（以下、これらを、総称して、単に、本発明と呼ぶ）において、剥離層の機械的な引き剥がしは、引き剥がし力(F)が基体の法線方向の成分(F_v)を有した状態にて行うことが好ましい。尚、引き剥がし力(F)の内の法線方向の成分(F_v)の割合は、引き剥がし力(F)の値の0%を越えていればよく、概ね100%（即ち、所謂90度ピール）とすることもできる。引き剥がし力(F)を加える方法は、人力によってもよいし、機械を用いてもよい。

【0026】本発明にあつては、剥離層は、感圧型の粘着層あるいは感圧型の接着層と、該粘着層あるいは接着層を保持する保持フィルム（担持フィルム）から成り、複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、剥離層を構成する粘着層あるいは接着層を複合体層の表面に圧着する方法から成る構成とすることができる。圧着する方法として、具体的には、粘着層あるいは接着層と複合体層の表面とを接触させた状態で、保持フィルムに圧力を加えればよい。圧力を加える方法として、例えば、接触面に弾力性を有するローラを用いる方法を挙げることができる。剥離層を機械的に引き剥がした後に、粘着層あるいは接着層の一部分が複合体層の表面に残る場合、粘着層あるいは接着層を溶解する有機溶剤にて粘着層あるいは接着層の一部分を除去すればよい。接着層を構成する樹脂に依つては、例えば、熱を加え、あるいは紫外線を照射することによって、複合体層の表面に対する接着層の接着力が大幅に低下する種類の樹脂がある。このような樹脂を用いた場合、熱を加え、あるいは紫外線を照射した後、水洗等によって複合体層の表面に残された接着層の一部分を容易に除去できる。保持フィルムとして、ポリオレフィン、PVC、PETから成るフィルム基材を例示することができる。剥離層全体の厚さは、適宜決定すればよい。

【0027】あるいは又、本発明にあつては、剥離層は、接着層と、該接着層を保持する保持フィルム（担持フィルム）から成り、複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、複合体層の表面に剥離層に接着層を形成し

た後、剥離層上に保持フィルムを載置し、次いで、接着層を複合体層の表面及び保持フィルムに接着させる構成とすることができる。この場合、接着層は、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化型樹脂、感圧型樹脂から構成することができる。尚、接着層を形成する方法として、接着層を複合体層の表面に塗布する方法を挙げることができる。具体的な塗布方法は、スピンコーティング法、スプレー法、ディッピング法、ダイクォーター法、スクリーン印刷法等、使用する接着層を構成する材料に適した塗布方法とすればよい。剥離層を機械的に引き剥がした後に、接着層の一部分が複合体層の表面に残る場合、接着層を溶解する有機溶剤にて接着層の一部分を除去すればよい。接着層を構成する樹脂に依っては、例えば、熱を加え、あるいは紫外線を照射することによって、複合体層の表面に対する接着層の接着力が大幅に低下する種類の樹脂がある。このような樹脂を用いた場合、熱を加え、あるいは紫外線を照射した後、水洗等によって複合体層の表面に残された接着層の一部分を容易に除去できる。保持フィルムとして、ポリオレフィン、PVC、PETから成るフィルム基材を例示することができる。剥離層全体の厚さは、適宜決定すればよい。

【0028】各種の好ましい形態を含む本発明にあっては、前記工程(a)、即ち、基体上あるいはカソード電極の所望の領域上に、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成する具体的な方法として、以下の方法を挙げることができる。

【0029】[第1の方法] カーボン・ナノチューブ構造体を有機溶媒中に分散させたものをカソード電極あるいは基体の所望の領域上に塗布し、有機溶媒を除去した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボンで被覆する方法（より具体的には、カーボン・ナノチューブ構造体をトルエンやアルコール等の有機溶媒中に分散させておき、かかる有機溶媒を基体上あるいはカソード電極の所望の領域上にスピンコーティング法によって、あるいは又、ナノスプレー法やアトミックスプレー法等の各種スプレー法によって塗布し、有機溶媒を除去した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボン [DLC] で被覆する方法）。

【0030】[第2の方法] カーボン・ナノチューブ構造体をプラズマCVD法やレーザCVD法、熱CVD法、気相合成法、気相成長法といった各種のCVD法にてカソード電極あるいは基体の所望の領域上に形成した後、カーボン・ナノチューブ構造体をダイヤモンド状アモルファスカーボンで被覆する方法。

【0031】[第3の方法] バインダー材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたものをカソード電極あるいは基体の所望の領域に例えば塗布した後、バイン

ダー材料の焼成あるいは硬化を行う方法（より具体的には、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等の有機系バインダー材料や水ガラス等の無機系バインダー材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散したものを、基体上あるいはカソード電極の所望の領域に例えば塗布した後、溶媒の除去、バインダー材料の焼成・硬化を行う方法）。尚、塗布方法として、スクリーン印刷法を例示することができる。また、有機系バインダー材料を用いる場合、場合によっては、電子放出体や冷陰極電界電子放出素子の製造工程において、有機系バインダー材料からガスが発生することを防止するため、焼成により有機系バインダー材料の一部あるいは全てを除去してもよい。また、水ガラス等の無機系バインダー材料を用いる場合、場合によっては、電子放出体や冷陰極電界電子放出素子の製造工程において、無機系バインダー材料からガスが発生することを防止するため、エッチングにより無機系バインダー材料の一部あるいは全てを除去してもよい。

【0032】[第4の方法] カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を基体若しくはカソード電極上に塗布した後、金属化合物を焼成する方法。これによって、金属化合物を構成する金属原子を含むマトリックスにてカーボン・ナノチューブ構造体が基体若しくはカソード電極表面に固定される。

【0033】第1の方法、第3の方法、第4の方法にあっては、場合によっては、例えば平均粒径10nm乃至1μmのシリカ、例えば平均粒径5nm乃至3μmのニッケル、銀に例示される粉状物質あるいは粒状物質を、カーボン・ナノチューブ構造体を分散させた有機溶媒、バインダー材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたもの、金属化合物溶液に添加してもよく、これによって、カーボン・ナノチューブ構造体が粉状物質あるいは粒状物質に寄りかかるようにして基体あるいはカソード電極に対して角度を持って基体あるいはカソード電極上に配置される。尚、シリカと銀といった異なる粉状物質あるいは粒状物質を混合して用いてもよい。また、マトリックスの厚さを増加させるといった観点から、カーボン・ナノチューブ構造体を分散させた有機溶媒、バインダー材料にカーボン・ナノチューブ構造体を分散させたもの、金属化合物溶液に、カーボンブラック等の添加物を添加してもよい。

【0034】本発明におけるカーボン・ナノチューブ構造体を、カーボン・ナノチューブ及び／又はカーボン・ナノファイバーから構成することができる。より具体的には、カーボン・ナノチューブから電子放出体あるいは電子放出部を構成してもよいし、カーボン・ナノファイバーから電子放出体あるいは電子放出部を構成してもよいし、カーボン・ナノチューブとカーボン・ナノファイバーの混合物から電子放出体あるいは電子放出部を構成してもよい。

【0035】上記第1の方法、第3の方法あるいは第4

の方法において、カーボン・ナノチューブやカーボン・ナノファイバーは、巨視的には、粉末状であることが好ましい。また、上記第2の方法において、カーボン・ナノチューブやカーボン・ナノファイバーは、巨視的には、粉末状であってもよいし、薄膜状であってもよいし、場合によっては、カーボン・ナノチューブ構造体は円錐状の形状を有していてもよい。上記第1の方法、第3の方法あるいは第4の方法において使用するカーボン・ナノチューブやカーボン・ナノファイバーの製造方法として、周知のアーク放電法やレーザアブレーション法といったPVD法、プラズマCVD法やレーザCVD法、熱CVD法、気相合成法、気相成長法といった各種のCVD法を挙げることができる。

【0036】カーボン・ナノチューブとカーボン・ナノファイバーとの相違は、これらの結晶性にある。 sp^2 結合を有する炭素原子は、通常、6個の炭素原子から六員環を構成し、これらの六員環の集まりがカーボングラファイトシートを構成する。このカーボングラファイトシートが巻かれたチューブ構造を有するものがカーボン・ナノチューブである。尚、1層のカーボングラファイトシートが巻かれた構造を有する単層カーボン・ナノチューブであってもよいし、2層以上のカーボングラファイトシートが巻かれた構造を有する多層カーボン・ナノチューブであってもよい。一方、カーボングラファイトシートが巻かれておらず、カーボングラファイトのフラグメントが重なってファイバー状になったものが、カーボン・ナノファイバーである。カーボン・ナノチューブあるいはカーボン・ナノファイバーとカーボン・ウィスカとの違いは明確ではないが、一般に、カーボン・ナノチューブあるいはカーボン・ナノファイバーの直径は1 μ m以下、例えば、1nm～300nm程度である。

【0037】上記第2の方法においては、カーボン・ナノチューブあるいはカーボン・ナノファイバーをプラズマCVD法にて基体あるいはカソード電極上に形成するが、この場合、プラズマCVD法における原料ガスとして、炭化水素系ガス、あるいは、炭化水素系ガスと水素ガスの組合せを用いることが好ましい。ここで、炭化水素系ガスとして、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、ブタン(C_4H_{10})、エチレン(C_2H_4)、アセチレン(C_2H_2)等の炭化水素系ガスやこれらの混合ガス、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等を気化したガスを挙げることができる。また、放電を安定にさせるため及びプラズマ解離を促進するために、ヘリウム(He)やアルゴン(Ar)等の希釈用ガスを混合してもよいし、窒素、アンモニア等のドーピングガスを混合してもよい。

【0038】そして、上記第2の方法においてプラズマCVD法によってカーボン・ナノチューブを形成する場合、支持体にバイアス電圧を印加した状態で、プラズマ

密度を $1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 以上の条件のプラズマCVD法にてカーボン・ナノチューブを形成することが好ましい。あるいは又、支持体にバイアス電圧を印加した状態で、電子温度を1eV乃至15eV、好ましくは5eV乃至15eVとし、イオン電流密度を0.1mA/ cm^2 乃至30mA/ cm^2 、好ましくは5mA/ cm^2 乃至30mA/ cm^2 の条件のプラズマCVD法にてカーボン・ナノチューブを形成することが好ましい。プラズマCVD法として、具体的には、ヘリコン波プラズマCVD法、誘導結合型プラズマCVD法、電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法、容量結合型プラズマCVD法、平行平板型CVD装置を用いたCVD法を例示することができる。

【0039】尚、上記第2の方法において、プラズマCVD法にてカーボン・ナノチューブあるいはカーボン・ナノファイバーを形成する場合、基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極の上に、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、タングステン(W)、ジルコニウム(Zr)、タンタル-Ta)、鉄(Fe)、銅(Cu)、白金(Pt)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、ゲルマニウム(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、銀(Ag)、金(Au)、インジウム(In)及びタリウム(Tl)から成る群から選択された少なくとも1種類の金属、あるいは、これらの元素を含む合金、有機金属から成る選択成長領域を形成することが好ましい。更には、上記に挙げた金属以外でも、電子放出体や電子放出部を形成(合成)するときの雰囲気中で触媒作用を有する金属を用いることができる。場合によっては、これらの材料から適切な材料を選択し、基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極をかける材料から構成することもできる。

【0040】選択成長領域を金属薄膜から構成することができる。金属薄膜の形成方法として、物理的气相成長法や、メッキ法(電気メッキ法及び無電解メッキ法を含む)、化学的气相成長法を挙げることができる。物理的气相成長法として、①電子ビーム加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着等の各種真空蒸着法、②プラズマ蒸着法、③2極スパッタリング法、直流スパッタリング法、直流マグネトロンスパッタリング法、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、バイアススパッタリング法等の各種スパッタリング法、④DC(direct current)法、RF法、多陰極法、活性化反応法、電界蒸着法、高周波イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法等の各種イオンプレーティング法、を挙げることができる。

【0041】あるいは又、選択成長領域を形成する方法として、例えば、選択成長領域を形成すべきカソード電

極あるいは基体の領域以外の領域を適切な材料（例えば、マスク層）で被覆した状態で、溶媒と金属粒子から成る層を選択成長領域を形成すべきカソード電極あるいは基体の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属粒子を残す方法を挙げることができる。あるいは又、選択成長領域を形成する方法として、例えば、選択成長領域を形成すべきカソード電極あるいは基体の領域以外の領域を適切な材料（例えば、マスク層）で被覆した状態で、金属粒子を構成する金属原子を含む金属化合物粒子をカソード電極あるいは基体の表面に付着させた後、金属化合物粒子を加熱することによって分解し、以て、選択成長領域（一種の金属粒子の集まりである）をカソード電極あるいは基体に形成する方法を挙げることができる。この場合、具体的には、溶媒と金属化合物粒子から成る層を選択成長領域を形成すべきカソード電極あるいは基体の部分の表面に形成した後、溶媒を除去し、金属化合物粒子を残す方法を例示することができる。金属化合物粒子は、選択成長領域を構成する金属のハロゲン化合物（例えば、ヨウ化物、塩化物、臭化物等）、酸化物、水酸化物及び有機金属から成る群から選択された少なくとも1種類の材料から成ることが好ましい。尚、これらの方法においては、適切な段階で、選択成長領域を形成すべきカソード電極あるいは基体の領域以外の領域を被覆した材料（例えば、マスク層）を除去する。

【0042】あるいは又、選択成長領域を有機金属化合物薄膜から構成することもできる。この場合、有機金属化合物薄膜は、亜鉛（Zn）、錫（Sn）、アルミニウム（Al）、鉛（Pb）、ニッケル（Ni）及びコバルト（Co）から成る群から選択された少なくとも1種の元素を含有して成る有機金属化合物から構成されている形態とすることができ、更には、錯化合物から構成されていることが好ましい。ここで、錯化合物を構成する配位子として、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ジピバロイルメタネート、シクロペンタジエニルを例示することができる。尚、形成された有機金属化合物薄膜には、有機金属化合物の分解物が一部含まれていてもよい。有機金属化合物薄膜から成る選択成長領域を形成する工程は、有機金属化合物溶液から成る層を選択成長領域を形成すべきカソード電極あるいは基体の部分の上に成膜する工程から構成することができ、あるいは又、有機金属化合物を昇華させた後、かかる有機金属化合物を選択成長領域を形成すべきカソード電極あるいは基体の部分の上に堆積させる工程から構成することができる。

【0043】本発明にあっては、マトリックスとして、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等の有機系バインダー材料や、水ガラス等の無機系バインダー材料を用いることもできるが〔上記第3の方法〕、ダイヤモンド状アモルファスカーボン（DLC）を用いる〔上記第1の方法あるいは第2の方法〕ことが好ましい。

【0044】ダイヤモンド状アモルファスカーボンの形成方法として、CVD法だけでなく、カソードイオンカーボン法（例えば、文献 "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy", P. J. Fallon, et al., Phys. Rev. B 48 (1993), pp 4777-4782 参照）、レーザアブレーション法、スパッタリング法といった各種のPVD法を挙げることができる。ダイヤモンド状アモルファスカーボンには、水素が含有されていてもよいし、窒素やボロン、リン等がドーピングされていてもよい。ここで、ダイヤモンド状アモルファスカーボンは、波長514.5nmのレーザ光を用いたラマン・スペクトルにおいて、波数1400乃至1630 cm^{-1} の範囲で半値幅50 cm^{-1} 以上のピークを有することが好ましい。尚、ピークが1480 cm^{-1} より高波数側に存在する場合、波数1330乃至1400 cm^{-1} にもう1つピークが存在する場合もある。ダイヤモンド状アモルファスカーボンには、一般のダイヤモンドと同じ結合である sp^3 を多く有する（具体的には、例えば20~90%有する）非晶質炭素だけでなく、クラスターカーボンも包含される。尚、クラスターカーボンに関しては、例えば、"Generation and deposition of fullerene- and nanotube-rich carbon thin films", M. Chhowalla, et al., Phil. Mag. Lett., 75 (1997), pp 329-335 を参照されたい。

【0045】上記第4の方法において、マトリックスは、導電性を有する金属酸化物から成ることが好ましく、より具体的には、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム-錫、酸化亜鉛、酸化アンチモン、又は、酸化アンチモン-錫から構成することが好ましい。焼成後、各カーボン・ナノチューブ構造体の一部分がマトリックスに埋め込まれている状態を得ることもできるし、各カーボン・ナノチューブ構造体の全体がマトリックスに埋め込まれている状態を得ることもできる。また、マトリックスの体積抵抗率は、 $1 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 乃至 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ であることが望ましい。

【0046】上記第4の方法において、金属化合物溶液を構成する金属化合物として、例えば、有機金属化合物、有機酸金属化合物、又は、金属塩（例えば、塩化物、硝酸塩、酢酸塩）を挙げることができる。有機酸金属化合物溶液として、有機錫化合物、有機インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アンチモン化合物を酸（例えば、塩酸、硝酸、あるいは硫酸）に溶解し、これを有機溶媒（例えば、トルエン、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール）で希釈したものを挙げることができる。また、有機金属化合物溶液として、有機錫化合物、有機インジウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アンチモン化合物を有機溶媒（例えば、トルエン、酢酸ブチル、イソプロピルアルコール）に溶解したものを例示することができる。溶液を100重量部としたとき、カーボン・ナノチューブ構造体が0.001~20重量部、金属化合物

が 0.1~10 重量部、含まれた組成とすることが好ましい。溶液には、分散剤や界面活性剤が含まれていてもよい。また、マトリックスの厚さを増加させるといった観点から、金属化合物溶液に、例えばカーボンブラック等の添加物を添加してもよい。また、場合によっては、有機溶媒の代わりに水を溶媒として用いることもできる。

【0047】上記第4の方法において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を基体あるいはカソード電極上に塗布する方法として、スプレー法、スピニング法、ディッピング法、ダイクォーター法、スクリーン印刷法を例示することができるが、中でもスプレー法を採用することが塗布の容易性といった観点から好ましい。

【0048】上記第4の方法においては、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を基体若しくはカソード電極上に塗布した後、金属化合物溶液を乾燥させて金属化合物層を形成し、次いで、基体上の金属化合物層の不要部分を除去した後、金属化合物を焼成してもよいし、金属化合物を焼成した後、基体若しくはカソード電極上の電子放出体の不要部分を除去してもよいし、基体若しくはカソード電極の所望の領域上のみ金属化合物溶液を塗布してもよい。

【0049】また、上記第4の方法において、金属化合物の焼成温度は、例えば、金属塩が酸化されて導電性を有する金属酸化物となるような温度、あるいは又、有機金属化合物や有機酸金属化合物が分解して、有機金属化合物や有機酸金属化合物を構成する金属原子を含むマトリックス（例えば、導電性を有する金属酸化物）が形成できる温度であればよく、例えば、300℃以上とすることが好ましい。焼成温度の上限は、電子放出体や冷陰極電界電子放出素子あるいはカソードパネルの構成要素に熱的な損傷等が発生しない温度とすればよい。

【0050】上記第4の方法にあつては、前記工程(a)において、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液の基体若しくはカソード電極上への塗布中に、若しくは塗布した後、基体若しくは支持体を加熱することが好ましい。このようにすることで、基体あるいはカソード電極の表面に対してカーボン・ナノチューブ構造体が水平に近づく方向にセルフレベルリングする前に塗布溶液の乾燥が始まる結果、カーボン・ナノチューブ構造体が水平にはならない状態で基体あるいはカソード電極の表面にカーボン・ナノチューブ構造体を配置することができる。即ち、カーボン・ナノチューブ構造体が、基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に配向する確率が高くなる。尚、基体あるいは支持体の加熱温度は、40~250℃とすることが望ましく、より具体的には、金属化合物溶液に含まれる溶媒の沸点以上の温度とすることが望ましい。

【0051】本発明にあつては、複合体層の表面に剥離

層を付着させる前に、マトリックスの表層部を除去してもよい。但し、このような工程は必須ではない。即ち、剥離層を機械的に引き剥がしたとき、マトリックスの表層部（最表面）が併せて剥離し、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部を形成することも可能である。また、形成の条件によっては、複合体層の形成時、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部を得ることもできる。マトリックスの表層部の除去は、マトリックスを構成する材料に依存して、ウェットエッチング法あるいはドライエッチング法にて行えばよい。マトリックスをどの程度除去するかは、電子放出体あるいは電子放出部からの電子放出特性を評価して決定すればよい。

【0052】本発明における複合体層の厚さは、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれるに十分な厚さであればよく、例えば、マトリックスの平均厚さとして $5 \times 10^{-8} \text{ m} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ m}$ を例示することができる。カーボン・ナノチューブ構造体の先端部の突出量は、例えば、カーボン・ナノチューブ構造体の直径の1.5倍以上であることが望ましい。また、本発明において、電子放出体あるいは電子放出部を占めるカーボン・ナノチューブ構造体の重量割合は、カーボン・ナノチューブ構造体とマトリックスとの合計重量を100としたとき、0.001乃至40であることが好ましい。

【0053】本発明にあつては、電子放出体あるいは電子放出部の形成後、電子放出体あるいは電子放出部の表面の一種の活性化処理（洗浄処理）を行うことが、電子放出体あるいは電子放出部からの電子の放出効率の一層の向上といった観点から好ましい。このような処理として、水素ガス、アンモニアガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス、メタンガス、エチレンガス、アセチレンガス、窒素ガス等のガス雰囲気中でのプラズマ処理を挙げることができる。

【0054】基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極を構成する材料として、タングステン(W)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)等の金属；これらの金属元素を含む合金あるいは化合物（例えばTiN等の窒化物や、 WSi_2 、 MoSi_2 、 TiSi_2 、 TaSi_2 等のシリサイド）；シリコン(Si)等の半導体；あるいはITO（インジウム錫酸化物）を例示することができる。カソード電極の形成方法として、例えば電子ビーム蒸着法や熱フィラメント蒸着法といった蒸着法、スパッタリング法、CVD法やイオンプレーティング法とエッチング法との組合せ、スクリーン印刷法、メッキ法、リフトオフ法等を挙げることができる。スクリーン印刷法やメッキ

法によれば、直接、ストライプ状のカソード電極を形成することが可能である。

【0055】基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極の表面に、凹凸部を形成してもよい。これによって、カーボン・ナノチューブ構造体のマトリックスから突出した先端部が、例えば、アノード電極の方を向く確率が高くなり、電子放出効率の一層の向上を図ることができる。凹凸部は、基体あるいはカソード電極を、例えばドライエッチングすることにより、あるいは又、陽極酸化を行ったり、支持体上に球体を散布しておき、球体の上にカソード電極を形成した後、例えば球体を燃焼させることによって除去する方法にて形成することができる。

【0056】ゲート電極を構成する材料として、タングステン (W)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、モリブデン (Mo)、クロム (Cr)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、金 (Au)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、ジルコニウム (Zr)、鉄 (Fe)、白金 (Pt) 及び亜鉛 (Zn) から成る群から選択された少なくとも 1 種類の金属；これらの金属元素を含む合金あるいは化合物（例えば TiN 等の窒化物や、 WSi_2 、 $MoSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $TaSi_2$ 等のシリサイド）；あるいはシリコン (Si) 等の半導体；ITO（インジウム錫酸化物）、酸化インジウム、酸化亜鉛等の導電性金属酸化物を例示することができる。ゲート電極を作製するには、CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法、電気メッキ法、無電解メッキ法、スクリーン印刷法、レーザアブレーション法、ゾルーゲル法等の公知の薄膜形成技術により、上述の構成材料から成る薄膜を絶縁層上に形成する。尚、薄膜を絶縁層の全面に形成した場合には、公知のパターニング技術を用いて薄膜をパターニングし、ストライプ状のゲート電極を形成する。ストライプ状のゲート電極の形成後、ゲート電極に開口部を形成してもよいし、ストライプ状のゲート電極の形成と同時に、ゲート電極に開口部を形成してもよい。また、ゲート電極用導電材料層を形成する前の絶縁層上に予めレジストパターンを形成しておけば、リフトオフ法によるゲート電極の形成が可能である。更には、ゲート電極の形状に応じた開口部を有するマスクを用いて蒸着を行ったり、かかる開口部を有するスクリーンを用いてスクリーン印刷を行えば、成膜後のパターニングは不要となる。本発明の第 2 の態様に係る冷陰極電界電子放出素子の製造方法あるいは冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において、「少なくとも絶縁層に開口部を形成する」と表現したのは、このような形態を含めるが故である。

【0057】冷陰極電界電子放出表示装置において、アノードパネルは、基板と蛍光体層とアノード電極とから成る。電子が照射される面は、アノードパネルの構造に

依るが、蛍光体層から構成され、あるいは又、アノード電極から構成される。

【0058】アノード電極の構成材料は、冷陰極電界電子放出表示装置の構成によって適宜選択すればよい。即ち、冷陰極電界電子放出表示装置が透過型（アノードパネルが表示面に相当する）であって、且つ、基板上にアノード電極と蛍光体層がこの順に積層されている場合には、基板は元より、アノード電極自身も透明である必要があり、ITO（インジウム錫酸化物）等の透明導電材料を用いる。一方、冷陰極電界電子放出表示装置が反射型（カソードパネルが表示面に相当する）である場合、及び、透過型であっても基板上に蛍光体層とアノード電極とがこの順に積層されている場合には、ITO の他、カソード電極やゲート電極に関連して上述した材料を適宜選択して用いることができる。

【0059】蛍光体層を構成する蛍光体として、高速電子励起用蛍光体や低速電子励起用蛍光体を用いることができる。冷陰極電界電子放出表示装置が単色表示装置である場合、蛍光体層は特にパターニングされていなくともよい。また、冷陰極電界電子放出表示装置がカラー表示装置である場合、ストライプ状又はドット状にパターニングされた赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の三原色に対応する蛍光体層を交互に配置することが好ましい。尚、パターニングされた蛍光体層間の隙間は、表示画面のコントラスト向上を目的としたブラックマトリックスで埋め込まれていてもよい。

【0060】アノード電極と蛍光体層の構成例として、（１）基板上に、アノード電極を形成し、アノード電極の上に蛍光体層を形成する構成、（２）基板上に、蛍光体層を形成し、蛍光体層上にアノード電極を形成する構成、を挙げることができる。尚、（１）の構成において、蛍光体層の上に、アノード電極と導通した所謂メタルバック膜を形成してもよい。また、（２）の構成において、アノード電極の上にメタルバック膜を形成してもよい。

【0061】本発明の第 2 の態様冷陰極電界電子放出素子の製造方法、若しくは、本発明の第 2 の態様に係る冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法における冷陰極電界電子放出素子において、ゲート電極に設けられた開口部の平面形状（支持体表面と平行な仮想平面で開口部を切断したときの形状）は、円形、楕円形、矩形、多角形、丸みを帯びた矩形、丸みを帯びた多角形等、任意の形状とすることができる。ゲート電極における開口部の形成は、例えば、異方性エッチング、異方性エッチングと等方性エッチングの組合せによって行うことができ、あるいは又、ゲート電極の形成方法に依っては、開口部を直接形成することもできる。尚、ゲート電極に形成された開口部を第 1 の開口部と呼び、絶縁層に形成された開口部を第 2 の開口部と呼ぶ場合がある。ゲート電極に 1 つの第 1 の開口部を設け、かかる 1 つの第 1 の開口部

と連通する 1 つの第 2 の開口部を絶縁層に設け、かかる絶縁層に設けられた第 2 の開口部内に 1 つの電子放出部を設けてもよいし、ゲート電極に複数の第 1 の開口部を設け、かかる複数の第 1 の開口部と連通する 1 つの第 2 の開口部を絶縁層に設け、かかる絶縁層に設けられた 1 つの第 2 の開口部内に 1 又は複数の電子放出部を設けてもよい。

【0062】絶縁層の構成材料として、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 SOG （スピノングラス）、低熔点ガラス、ガラスペーストを、単独あるいは適宜組み合わせ使用することができる。絶縁層の形成には、CVD 法、塗布法、スパッタリング法、スクリーン印刷法等の公知のプロセスが利用できる。第 2 の開口部の形成は、例えば、等方性エッチング、異方性エッチングと等方性エッチングの組合せによって行うことができる。

【0063】カソード電極と電子放出部との間に抵抗体層を設けてもよい。抵抗体層を設けることによって、冷陰極電界電子放出素子の動作安定化、電子放出特性の均一化を図ることができる。抵抗体層を構成する材料として、シリコンカーバイド（ SiC ）や SiCN といったカーボン系材料、 SiN 、アモルファスシリコン等の半導体材料、酸化ルテニウム（ RuO_2 ）、酸化タンタル、窒化タンタル等の高熔点金属酸化物を例示することができる。抵抗体層の形成方法として、スパッタリング法や、CVD 法やスクリーン印刷法を例示することができる。抵抗値は、概ね $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7 \Omega$ 、好ましくは数 $\text{M}\Omega$ とすればよい。

【0064】カソードパネルを構成する支持体あるいはアノードパネルを構成する基板は、少なくとも表面が絶縁性部材より構成されていればよく、ガラス基板、表面に絶縁膜が形成されたガラス基板、石英基板、表面に絶縁膜が形成された石英基板、表面に絶縁膜が形成された半導体基板を挙げることができるが、製造コスト低減の観点からは、ガラス基板、あるいは、表面に絶縁膜が形成されたガラス基板を用いることが好ましい。基体を下地材料上に形成する必要があるが、下地材料としては、これらの材料の他、金属、セラミックスを挙げることができる。

【0065】カソードパネルとアノードパネルとを周縁部において接合する場合、接合は接着層を用いて行ってもよいし、あるいはガラスやセラミックス等の絶縁剛性材料から成る枠体と接着層とを併用して行ってもよい。枠体と接着層とを併用する場合には、枠体の高さを適宜選択することにより、接着層のみを使用する場合に比べ、カソードパネルとアノードパネルとの間の対向距離をより長く設定することが可能である。尚、接着層の構成材料としては、フリットガラスが一般的であるが、融点が $120 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の所謂低熔点金属材料を用いてもよい。かかる低熔点金属材料としては、 In （インジウム：融点 157°C ）；インジウム-金系の低融

点合金； $\text{Sn}_{80}\text{Ag}_{20}$ （融点 $220 \sim 370^\circ\text{C}$ ）、 $\text{Sn}_{95}\text{Cu}_5$ （融点 $227 \sim 370^\circ\text{C}$ ）等の錫（ Sn ）系高温はんだ； $\text{Pb}_{97.5}\text{Ag}_{2.5}$ （融点 304°C ）、 $\text{Pb}_{94.5}\text{Ag}_{5.5}$ （融点 $304 \sim 365^\circ\text{C}$ ）、 $\text{Pb}_{97.5}\text{Ag}_{1.5}\text{Sn}_{1.0}$ （融点 309°C ）等の鉛（ Pb ）系高温はんだ； $\text{Zn}_{95}\text{Al}_5$ （融点 380°C ）等の亜鉛（ Zn ）系高温はんだ； $\text{Sn}_5\text{Pb}_{95}$ （融点 $300 \sim 314^\circ\text{C}$ ）、 $\text{Sn}_2\text{Pb}_{98}$ （融点 $316 \sim 322^\circ\text{C}$ ）等の錫-鉛系標準はんだ； $\text{Au}_{88}\text{Ga}_{12}$ （融点 381°C ）等のろう材（以上の添字は全て原子%を表す）を例示することができる。

【0066】カソードパネルとアノードパネルと枠体の三者を接合する場合、三者を同時に接合してもよいし、あるいは、第 1 段階でカソードパネル又はアノードパネルのいずれか一方と枠体とを接合し、第 2 段階でカソードパネル又はアノードパネルの他方と枠体とを接合してもよい。三者同時接合や第 2 段階における接合を高真空雰囲気中で行えば、カソードパネルとアノードパネルと枠体と接着層とにより囲まれた空間は、接合と同時に真空となる。あるいは、三者の接合終了後、カソードパネルとアノードパネルと枠体と接着層とによって囲まれた空間を排気し、真空とすることもできる。接合後に排気を行う場合、接合時の雰囲気圧力は常圧/減圧のいずれであってもよく、また、雰囲気を構成する気体は、大気であっても、あるいは窒素ガスや周期律表 0 族に属するガス（例えば Ar ガス）を含む不活性ガスであってもよい。

【0067】接合後に排気を行う場合、排気は、カソードパネル及び/又はアノードパネルに予め接続されたチップ管を通じて行うことができる。チップ管は、典型的にはガラス管を用いて構成され、カソードパネル及び/又はアノードパネルの無効領域（実際の表示部分としては機能しない領域）に設けられた貫通部の周囲に、フリットガラス又は上述の低熔点金属材料を用いて接合され、空間が所定の真空度に達した後、熱融着によって封じ切られる。尚、封じ切りを行う前に、冷陰極電界電子放出表示装置全体を一旦加熱してから降温させると、空間に残留ガスを放出させることができ、この残留ガスを排気により空間外へ除去することができるので好適である。

【0068】本発明の第 1 の態様における冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において得られる冷陰極電界電子放出表示装置にあつては、アノード電極によって形成された電界に基づき、量子トンネル効果に基づき電子放出部から電子が放出され、この電子がアノード電極に引き付けられ、蛍光体層に衝突する。アノード電極は、1 枚の導電材料シートが有効領域（実際の表示部分として機能する領域）を覆う構造を有していてもよいし、ストライプ形状を有していてもよい。前者の場合、1 画素を構成する電子放出部毎に、電子放出部の動作を制御す

る。そのためには、例えば、1画素を構成する電子放出部とカソード電極制御回路との間にスイッチング素子を設ければよい。後者の場合、カソード電極をストライプ状とし、アノード電極の射影像とカソード電極の射影像とが直交するように、カソード電極及びアノード電極を配置する。アノード電極の射影像とカソード電極の射影像とが重複する領域（以下、アノード電極／カソード電極重複領域と呼ぶ）に位置する電子放出部から電子が放出される。尚、1アノード電極／カソード電極重複領域における冷陰極電界電子放出素子の配列は、規則的であつてもランダムであつてもよい。このような構成の冷陰極電界電子放出表示装置の駆動は、所謂単純マトリクス方式により行われる。即ち、カソード電極に相対的に負の電圧を印加し、アノード電極に相対的に正の電圧を印加する。その結果、列選択されたカソード電極と行選択されたアノード電極（あるいは、行選択されたカソード電極と列選択されたアノード電極）とのアノード電極／カソード電極重複領域に位置する電子放出部から選択的に真空空間中へ電子が放出され、この電子がアノード電極に引き付けられてアノードパネルを構成する蛍光体層に衝突し、蛍光体層を励起、発光させる。

【0069】また、本発明の第2の態様における冷陰極電界電子放出表示装置の製造方法において得られる冷陰極電界電子放出表示装置にあつては、ストライプ状のゲート電極の射影像とストライプ状のカソード電極の射影像とが直交する方向に延びていることが、冷陰極電界電子放出表示装置の構造の簡素化の観点から好ましい。尚、ストライプ状のカソード電極とストライプ状のゲート電極の射影像が重複する重複領域（電子放出領域であり、1画素分の領域あるいは1サブピクセル分の領域に相当する）に1又は複数の冷陰極電界電子放出素子が設けられており、かかる重複領域が、カソードパネルの有効領域内に、通常、2次元マトリクス状に配列されている。1重複領域における冷陰極電界電子放出素子の配列は、規則的であつてもランダムであつてもよい。カソード電極に相対的に負の電圧を印加し、ゲート電極に相対的に正の電圧を印加し、アノード電極にゲート電極より更に高い正の電圧を印加する。電子は、列選択されたカソード電極と行選択されたゲート電極（あるいは、行選択されたカソード電極と列選択されたゲート電極）とのゲート電極／カソード電極重複領域に位置する電子放出部から選択的に真空空間中へ電子が放出され、この電子がアノード電極に引き付けられてアノードパネルを構成する蛍光体層に衝突し、蛍光体層を励起、発光させる。

【0070】本発明においては、電子放出体あるいは電子放出部が、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリクス中に埋め込まれている構造を形成することができるので、高い電子放出効率を達成することができる。しかも、複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がすことによつ

て、カーボン・ナノチューブ構造体の突出した先端部を、基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に容易に配向させることができる。更には、電子放出体あるいは電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリクスによって埋め込まれた複合体層を形成するので、それ以降の工程において、カーボン・ナノチューブ構造体が損傷を受け難いし、例えば、開口部の大きさや絶縁層の厚さに制限を受けることもない。

10 【0071】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、発明の実施の形態（以下、実施の形態と略称する）に基づき本発明を説明する。

【0072】（実施の形態1）実施の形態1は、本発明の電子放出体の製造方法、第1の態様に係る冷陰極電界電子放出素子（以下、電界放出素子と略称する）の製造方法、並びに、第1の態様に係る所謂2電極型の冷陰極電界電子放出表示装置（以下、表示装置と略称する）の製造方法に関し、更には、第1の方法に関する。

20 【0073】実施の形態1の表示装置の模式的な一部断面図を図1に示し、1つの電子放出部の模式的な斜視図を図2に示し、1つの電子放出部の模式的な一部断面図を図5の（C）に示す。

【0074】実施の形態1における電子放出体は、マトリクス21、及び、先端部が突出した状態でマトリクス21中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体から成る。カーボン・ナノチューブ構造体は、具体的には、カーボン・ナノチューブ20から構成されている。また、マトリクス21は、ダイヤモンド状アモルファスカarbonから成る。

30 【0075】また、実施の形態1における電界放出素子は、支持体10上に設けられたカソード電極11と、カソード電極11上に設けられた電子放出部15から成る。そして、電子放出部15は、マトリクス21、及び、先端部が突出した状態でマトリクス21中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体から成る。更には、実施の形態1における表示装置は、電界放出素子が複数設けられたカソードパネルCP、及び、蛍光体層31（赤色発光蛍光体層31R、緑色発光蛍光体層31G、青色発光蛍光体層31B）とアノード電極33とを備えたアノードパネルAPが、それらの周縁部で接合されて成り、複数の画素を有する。実施の形態1の表示装置におけるカソードパネルCPにおいては、上述のような電界放出素子の複数から構成された電子放出領域が有効領域に2次元マトリクス状に多数形成されている。

50 【0076】尚、図においては、カーボン・ナノチューブ20が、或る程度規則的に、且つ、その先端部がカソード電極11に対して垂直方向に配置されているように示しているが、また、特に、図1あるいは後述する図7、図12、図13、図14、図16、図20において

はカーボン・ナノチューブ 20 がカソード電極 11 に対して垂直方向に配置されているように示しているが、実際には、マトリックス 21 内ではランダムに、そして、マトリックス 21 の外ではアノード電極に向かって先端部が配向された状態で、配置されている。その他の図面においても同様である。また、カーボン・ナノチューブ 20 は、カソード電極 11（基体に相当する）に必ずしも接していなくともよい。

【0077】カソードパネル CP の無効領域には、真空排気用の貫通孔（図示せず）が設けられており、この貫通孔には、真空排気後に封じ切られるチップ管（図示せず）が接続されている。枠体 34 は、セラミックス又はガラスから成り、高さは、例えば 1.0 mm である。場合によっては、枠体 34 の代わりに接着層のみを用いることもできる。

【0078】アノードパネル AP は、具体的には、基板 30 と、基板 30 上に形成され、所定のパターン（例えば、ストライプ状やドット状）に従って形成された蛍光体層 31 と、有効領域の全面を覆う例えばアルミニウム薄膜から成るアノード電極 33 から構成されている。蛍光体層 31 と蛍光体層 31 との間の基板 30 上には、ブラックマトリックス 32 が形成されている。尚、ブラックマトリックス 32 を省略することもできる。また、単色表示装置を想定した場合、蛍光体層 31 は必ずしも所定のパターンに従って設けられる必要はない。更には、ITO 等の透明導電膜から成るアノード電極を基板 30 と蛍光体層 31 との間に設けてもよく、あるいは、基板 30 上に設けられた透明導電膜から成るアノード電極 33 と、アノード電極 33 上に形成された蛍光体層 31 及びブラックマトリックス 32 と、蛍光体層 31 及びブラックマトリックス 32 の上に形成されたアルミニウム（A1）から成り、アノード電極 33 と電気的に接続された光反射導電膜から構成することもできる。

【0079】1 画素は、カソードパネル側において矩形形状のカソード電極 11 と、その上に形成された電子放出部 15 と、電子放出部 15 に対面するようにアノードパネル AP の有効領域に配列された蛍光体層 31 とによって構成されている。有効領域には、かかる画素が、例えば数十万～数百万個ものオーダーにて配列されている。

【0080】また、カソードパネル CP とアノードパネル AP との間には、両パネル間の距離を一定に維持するための補助的手段として、有効領域内に等間隔にスペーサ 35 が配置されている。尚、スペーサ 35 の形状は、円柱形に限らず、例えば球状でもよいし、ストライプ状の隔壁（リブ）であってもよい。また、スペーサ 35 は、必ずしも全てのカソード電極の重複領域の四隅に配置されている必要はなく、より疎に配置されていてもよいし、配置が不規則であってもよい。

【0081】この表示装置においては、1 画素単位で、

カソード電極 11 に印加する電圧の制御を行う。カソード電極 11 の平面形状は、図 2 に模式的に示すように、略矩形であり、各カソード電極 11 は、配線 11A、及び、例えばトランジスタから成るスイッチング素子（図示せず）を介してカソード電極制御回路 40A に接続されている。また、アノード電極 33 はアノード電極制御回路 42 に接続されている。各カソード電極 11 に閾値電圧以上の電圧が印加されると、アノード電極 33 によって形成される電界に基づき、量子トンネル効果に基づき電子放出部 15 から電子が放出され、この電子がアノード電極 33 に引き付けられ、蛍光体層 31 に衝突する。輝度は、カソード電極 11 に印加される電圧によって制御される。

【0082】以下、実施の形態 1 における電子放出体、電界放出素子及び表示装置の製造方法を、図 3～図 5、及び、図 21 を参照して説明する。

【0083】〔工程 100〕 先ず、例えばガラス基板から成る支持体 10 上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及び反応性イオンエッチング法（RIE 法）に基づき導電材料層をパターニングすることによって、矩形形状のカソード電極 11 を支持体 10 上に形成する（図 3 の（A）参照）。同時に、カソード電極 11 に接続された配線 11A（図 2 参照）を支持体 10 上に形成する。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約 0.2 μm のクロム（Cr）層から成る。

【0084】〔工程 110〕 次に、カソード電極 11（基体に相当する）の所望の領域（電子放出部を形成すべき領域）の表面にカーボン・ナノチューブ 20 を配置する。具体的には、先ず、レジスト材料層をスピンコート法にて全面に成膜した後、リソグラフィ技術に基づき、電子放出部を形成すべきカソード電極 11 の領域の表面が露出したマスク層 16 を形成する（図 3 の（B）参照）。次に、露出したカソード電極 11 の表面を含むマスク層 16 上に、例えば、アセトンといった有機溶媒にカーボン・ナノチューブを分散させた溶液をスピンコーティング法にて塗布した後、有機溶媒を除去する（図 3 の（C）参照）。カーボン・ナノチューブ 20 は、例えば、平均直径 1 nm、平均長さ 1 μm のチューブ構造を有し、アーク放電法にて作製されている。カーボン・ナノチューブ 20 は、通常、カソード電極 11 に対してランダムに配向させられる。即ち、例えば絡み合った状態にてカソード電極 11 上に配置させられる。

【0085】〔工程 120〕 その後、露出したカソード電極 11 の領域及びカーボン・ナノチューブ 20 上に、マトリックス 21 としてダイヤモンド状アモルファスカーボンを堆積させる。これによって、カソード電極 11 の所望の領域（電子放出部を形成すべき領域）上に、カーボン・ナノチューブ 20 がマトリックス 21 によって埋め込まれた複合体層 22 を形成することができ

る。プラズマCVD法に基づくダイヤモンド状アモルファスカーボンから成るマトリックス21（平均膜厚： $0.3\mu\text{m}$ ）の形成条件を以下の表1に例示する。その後、マスク層16を除去する。こうして、図4の（A）に示す構造を得ることができる。尚、波長 514.5nm のレーザ光を用いたラマン・スペクトルにおいて、ダイヤモンド状アモルファスカーボンから成るマトリックス21は、波数 1400 乃至 1630cm^{-1} の範囲で半値幅 50cm^{-1} 以上のピークを有していた。得られたラマン・スペクトル図を図6に示す。

【0086】[表1]

使用装置	: 平行平板RF-CVD装置
使用ガス	: $\text{CH}_4 = 50\text{sccm}$
圧力	: 0.1Pa
形成温度	: 室温
形成時間	: 10分
プラズマ励起パワー	: 500W

[表3]

[ドライエッチング条件]

エッチング装置	: ICP-エッチング装置
使用ガス	: O_2 (CF_4 等を含んでもよい)
エッチング温度	: 室温 $\sim 80^\circ\text{C}$
プラズマ励起パワー	: 1500W
RFバイアス	: $20\sim 100\text{W}$
エッチング時間	: 1 ~ 10 分

【0090】[工程-140] その後、複合体層22の表面に剥離層24を付着させる図5の（A）参照）。そして、剥離層24を機械的に引き剥がす（図5の（B）参照）。これによって、先端部が突出した状態で、しかも、先端部が基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に配向した状態で、カーボン・ナノチューブ構造体であるカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部15を得ることができる（図5の（C）参照）。ここで、剥離層24は、感圧型の粘着層25と、この粘着層25を保持する保持フィルム26から成る。より具体的には、剥離層24は、セロファンテープから構成されている。複合体層22の表面に剥離層24を付着させる方法として、剥離層24を構成する粘着層25を複合体層22の表面に圧着する方法を採用した。圧着は人手によって行い、具体的には、ゴムローラを保持フィルム26に押し当てることによって、粘着層25を複合体層22の表面に圧着する。また、剥離層24の機械的な引き剥がしは、引き剥がし力（F）が基体の法線方向の成分（F_v）を有した状態で行う。より具体的には、所謂90度ピール（図5の（B）参照）とし、引き剥がし力（F）を加える方法は人力によるものとした。

【0091】尚、剥離層24を機械的に引き剥がした後に、粘着層25の一部分が複合体層22の表面に残る虞があるので、粘着層を溶解する有機溶剤にて粘着層の一

【0087】[工程-130] 次に、複合体層22の表面のマトリックス21をエッチング法にて除去し、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部を形成することが好ましいが、この工程は必須ではない。こうして、図4の（B）に示す構造を有する電界放出素子を得ることができる。マトリックス21のウェットエッチング条件を以下の表2に、ドライエッチング条件を表3に例示する。場合によっては、マトリックス21の全てをエッチングによって除去してもよい。

【0088】[表2]

[ウェットエッチング条件]

使用エッチング液	: KMnO_4
エッチング温度	: 80°C
エッチング時間	: 1 ~ 10 分

【0089】

部分を除去することが好ましい。

【0092】接着層を構成する樹脂に依っては、例えば、熱を加え、あるいは紫外線を照射することによって、複合体層の表面に対する接着層の接着力が大幅に低下する種類の樹脂があり、このような樹脂を用いることもできる。尚、このような樹脂を用いた場合、熱を加え、あるいは紫外線を照射した後、水洗等によって複合体層の表面に残された接着層の一部分を容易に除去できる。

【0093】あるいは又、剥離層は、接着層と、該接着層を保持する保持フィルムから成り、複合体層の表面に剥離層を付着させる方法は、複合体層の表面に剥離層に接着層を形成した後、剥離層上に保持フィルムを載置し、次いで、接着層を複合体層の表面及び保持フィルムに接着させる方法とすることもできる。

【0094】[工程-150] マトリックス21のエッチングや剥離層の剥離によって一部あるいは全てのカーボン・ナノチューブ20の表面状態が変化し（例えば、その表面に酸素原子や酸素分子、フッ素原子が吸着し）、電界放出に関して不活性となっている場合がある。それ故、その後、電子放出体あるいは電子放出部に対して水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことが好ましく、これによって、電子放出体あるいは電子放出部が活性化し、電子放出体あるいは電子放出部からの電子の放出効率の一層の向上させることができる。プラズ

マ処理の条件を、以下の表4に例示する。

【0095】[表4]

使用ガス : $H_2 = 100 \text{ sccm}$
 電源パワー : 1000 W
 支持体印加電力 : 50 V
 反応圧力 : 0.1 Pa
 支持体温度 : 300° C

【0096】その後、カーボン・ナノチューブ20からガスを放出させるために、加熱処理や各種のプラズマ処理を施してもよいし、カーボン・ナノチューブ20の表面に意図的に吸着物を吸着させるために吸着させたい物質を含むガスにカーボン・ナノチューブ20を晒してもよい。また、カーボン・ナノチューブ20を精製するために、酸素プラズマ処理やフッ素プラズマ処理を行ってもよい。以下の実施の形態においても同様である。

【0097】[工程160]その後、表示装置の組み立てを行う。具体的には、蛍光体層31と電界放出素子とが対向するようにアノードパネルAPとカソードパネルCPとを配置し、アノードパネルAPとカソードパネルCP（より具体的には、基板30と支持体10）とを、枠体34を介して、周縁部において接合する。接合に際しては、枠体34とアノードパネルAPとの接合部位、及び枠体34とカソードパネルCPとの接合部位にフリットガラスを塗布し、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とを貼り合わせ、予備焼成にてフリットガラスを乾燥した後、約 450° C で10～30分の本焼成を行う。その後、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とフリットガラスとによって囲まれた空間を、貫通孔（図示せず）及びチップ管（図示せず）を通じて排気し、空間の圧力が 10^{-4} Pa 程度に達した時点でチップ管を加熱溶融により封じ切る。このようにして、アノードパネルAPとカソードパネルCPと枠体34とによって囲まれた空間を真空にすることができる。その後、必要な外部回路との配線を行い、表示装置を完成させる。

【0098】尚、図1に示した表示装置におけるアノードパネルAPの製造方法の一例を、以下、図21を参照して説明する。

【0099】まず、発光性結晶粒子組成物を調製する。そのために、例えば、純水に分散剤を分散させ、ホモミキサーを用いて 3000 rpm にて1分間、攪拌を行う。次に、発光性結晶粒子を分散剤が分散した純水中に投入し、ホモミキサーを用いて 5000 rpm にて5分間、攪拌を行う。その後、例えば、ポリビニルアルコール及び重クロム酸アンモニウムを添加して、十分に攪拌し、濾過する。

【0100】アノードパネルAPの製造においては、例えばガラスから成る基板30上の全面に感光性被膜50を形成（塗布）する。そして、露光光源（図示せず）から射出され、マスク53に設けられた孔部54を通過し

た紫外線によって、基板30上に形成された感光性被膜50を露光して感光領域51を形成する（図21の（A）参照）。その後、感光性被膜50を現像して選択的に除去し、感光性被膜の残部（露光、現像後の感光性被膜）52を基板30上に残す（図21の（B）参照）。次に、全面にカーボン剤（カーボンスラリー）を塗布し、乾燥、焼成した後、リフトオフ法にて感光性被膜の残部52及びその上のカーボン剤を除去することによって、露出した基板30上にカーボン剤から成るブラックマトリックス32を形成し、併せて、感光性被膜の残部52を除去する（図21の（C）参照）。その後、露出した基板30上に、赤、緑、青の各蛍光体層31を形成する（図21の（D）参照）。具体的には、各発光性結晶粒子（蛍光体粒子）から調製された発光性結晶粒子組成物を使用し、例えば、赤色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像し、次いで、緑色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像し、更に、青色の感光性の発光性結晶粒子組成物（蛍光体スラリー）を全面に塗布し、露光、現像すればよい。その後、蛍光体層31及びブラックマトリックス32上にスパッタリング法にて厚さ約 $0.07 \mu \text{ m}$ のアルミニウム薄膜から成るアノード電極33を形成する。尚、スクリーン印刷法等により各蛍光体層31を形成することもできる。

【0101】尚、アノード電極は、有効領域を1枚のシート状の導電材料で被覆した形式のアノード電極としてもよいし、1又は複数の電子放出部、あるいは、1又は複数の画素に対応するアノード電極ユニットが集合した形式のアノード電極としてもよい。尚、このようなアノード電極の構造は、後述する実施の形態5にも適用することができる。

【0102】1画素を、ストライプ状のカソード電極と、その上に形成された電子放出部と、電子放出部に対面するようにアノードパネルの有効領域に配列された蛍光体層とによって構成してもよい。この場合、アノード電極もストライプ形状を有する。ストライプ状のカソード電極の射影像と、ストライプ状のアノード電極の射影像は直交している。アノード電極の射影像とカソード電極の射影像とが重複する領域に位置する電子放出部から電子が放出される。このような構成の表示装置の駆動は、所謂単純マトリクス方式により行われる。即ち、カソード電極に相対的に負の電圧を、アノード電極に相対的に正の電圧を印加する。その結果、列選択されたカソード電極と行選択されたアノード電極（あるいは、行選択されたカソード電極と列選択されたアノード電極）とのアノード電極／カソード電極重複領域に位置する電子放出部から選択的に真空空間中へ電子が放出され、この電子がアノード電極に引きつけられてアノードパネルを構成する蛍光体層に衝突し、蛍光体層を励起・発光させ

る。

【0103】このような構造の電界放出素子の製造にあたっては、[工程-100]において、例えばガラス基板から成る支持体10上に、例えばスパッタリング法により形成されたクロム(Cr)層から成るカソード電極形成用の導電材料層を形成した後、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき、導電材料層をパターンニングすることによって、矩形形状のカソード電極の代わりにストライプ状のカソード電極11を支持体10上に形成すればよい。このような構造は、後述する実施の形態5にも適用することができる。

【0104】(実施の形態2) 実施の形態2は、本発明の電子放出体の製造方法、第2の態様に係る電界放出素子の製造方法、並びに、第2の態様に係る所謂3電極型の表示装置の製造方法に関し、更には、第1の方法に関する。

【0105】実施の形態2の電界放出素子の模式的な一部端面図を図11の(B)に示し、表示装置の模式的な一部端面図を図7に示し、カソードパネルCPとアノードパネルAPを分解したときの模式的な部分的斜視図を図8に示す。この電界放出素子は、支持体10上に形成されたカソード電極11(基体に相当する)、支持体10及びカソード電極11上に形成された絶縁層12、絶縁層12上に形成されたゲート電極13、ゲート電極13及び絶縁層12に形成された開口部(ゲート電極13に形成された第1の開口部14A、及び、絶縁層12に形成された第2の開口部14B)、並びに、第2の開口部14Bの底部に露出した電子放出部15から成る。電子放出部15あるいは電子放出体は、マトリックス21、及び、先端部が突出した状態でマトリックス21中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体(具体的には、カーボン・ナノチューブ20)から成る。また、マトリックス21は、ダイヤモンド状アモルファスカーボンから成る。

【0106】表示装置は、上述のような電界放出素子がある有効領域に多数形成されたカソードパネルCPと、アノードパネルAPから構成されており、複数の画素から構成され、各画素は、複数の電界放出素子と、電界放出素子に対向して基板30上に設けられたアノード電極33及び蛍光体層31から構成されている。カソードパネルCPとアノードパネルAPとは、それらの周縁部において、枠体34を介して接合されている。図7に示す一部端面図には、カソードパネルCPにおいて、1本のカソード電極11につき開口部14A、14B及び電子放出部15を、図面の簡素化のために2つずつ示しているが、これに限定するものではなく、また、電界放出素子の基本的な構成は図11の(B)に示したとおりである。更には、カソードパネルCPの有効領域には、真空排気用の貫通孔36が設けられており、この貫通孔36には、真空排気後に封じ切られるチップ管37が接続さ

れている。但し、図7は表示装置の完成状態を示しており、図示したチップ管37は既に封じ切られている。また、スペーサの図示は省略した。

【0107】アノードパネルAPの構造は、実施の形態1にて説明したアノードパネルAPと同様の構造とすることができるので、詳細な説明は省略する。

【0108】この表示装置において表示を行う場合には、カソード電極11には相対的な負電圧がカソード電極制御回路40から印加され、ゲート電極13には相対的な正電圧がゲート電極制御回路41から印加され、アノード電極33にはゲート電極13よりも更に高い正電圧がアノード電極制御回路42から印加される。かかる表示装置において表示を行う場合、例えば、カソード電極11にカソード電極制御回路40から走査信号を入力し、ゲート電極13にゲート電極制御回路41からビデオ信号を入力する。あるいは又、カソード電極11にカソード電極制御回路40からビデオ信号を入力し、ゲート電極13にゲート電極制御回路41から走査信号を入力してもよい。カソード電極11とゲート電極13との間に電圧を印加した際に生ずる電界により、量子トンネル効果に基づき電子放出部15から電子が放出され、この電子がアノード電極33に引き付けられ、蛍光体層31に衝突する。その結果、蛍光体層31が励起されて発光し、所望の画像を得ることができる。

【0109】以下、実施の形態2の電子放出体の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図9～図11を参照して説明する。

【0110】[工程-200] 先ず、例えばガラス基板から成る支持体10上にカソード電極形成用の導電材料層を形成し、次いで、周知のリソグラフィ技術及びRIE法に基づき導電材料層をパターンニングすることによって、ストライプ状のカソード電極11(基体に該当する)を支持体10上に形成する。ストライプ状のカソード電極11は、図面の紙面左右方向に延びている。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 μ mのクロム(Cr)層から成る。

【0111】[工程-210] その後、実施の形態1の[工程-110]及び[工程-120]と同様にして、カソード電極11の表面に複合体層22を形成する(図9の(A)参照)。尚、その後、複合体層22上に、例えば、ITOから成るバッファ層を形成してもよい。

【0112】[工程-220] 次に、複合体層22、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS(テトラエトキシシラン)を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1 μ mの絶縁層12を形成する。

【0113】[工程-230] その後、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成する。具体的には、絶縁層12上にゲート電極を構成するためのクロム(Cr)から成る導電材料層をスパッタリ

ング法にて形成した後、導電材料層上にパターンニングされた第1のマスク材料層（図示せず）を形成し、かかる第1のマスク材料層をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングして、導電材料層をストライプ状にパターンニングした後、第1のマスク材料層を除去する。次いで、導電材料層及び絶縁層12上にパターンニングされた第2のマスク材料層116を形成し、かかる第2のマスク材料層116をエッチング用マスクとして用いて導電材料層をエッチングする。これによって、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13

【0114】[工程-240] 次いで、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する。具体的には、第2のマスク材料層116をエッチング用マスクとして用いて絶縁層12をRIE法にてエッチングする。こうして、図9の(B)に示す構造を得ることができる。実施の形態2においては、第1の開口部14Aと第2の開口部14Bとは、一対一の対応関係にある。即ち、1つの第1の開口部14Aに対応して、1つの第2の開口部14Bが形成される。尚、第1及び第2の開口部14A、14Bの平面形状は、例えば直径3 μ mの円形である。これらの開口部14A、14Bを、例えば、1画素に数百個程度形成すればよい。尚、複合体層22上に、例えばバッファ層を形成した場合、その後、バッファ層のエッチングを行う。

【0115】[工程-250] その後、第2の開口部14Bの底部に露出した複合体層22の表面のマトリックス21を除去し、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体から構成された電子放出部15を形成する（図10の(A)参照）ことが好ましいが、この工程は必須ではない。具体的には、実施の形態1の[工程-130]と同様の工程を実行すればよい。また、場合によっては、マトリックス21の全てをエッチングによって除去してもよい。

【0116】[工程-260] その後、絶縁層12に設けられた第2の開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。尚、等方的なエッチングは、ケミカルドライエッチングのようにラジカルを主エッチング種として利用するドライエッチング、あるいはエッチング液を利用するウェットエッチングにより行うことができる。エッチング液としては、例えば49%フッ酸水溶液と純水の1:100（容積比）混合液を用いることができる。次いで、第2のマスク材料層116を除去する。こうして、図10の(B)に示す電界放出素子を完成することができる。

【0117】[工程-270] 次いで、実施の形態1の[工程-140]と同様にして、複合体層22の表面に剥離層24を付着させた後（図11参照）、剥離層24を機械的に引き剥がす。これによって、先端部が突出した状態で、しかも、先端部が基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に配向した状態で、カーボン・ナノチューブ構造体であるカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部15を得ることができる（図11の(B)参照）。

【0118】[工程-280] その後、実施の形態1の[工程-150]と同様にして、電子放出体あるいは電子放出部に対して水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことが好ましい。プラズマ処理は、例えば、表4に例示した条件と同様の条件にて行えばよい。

【0119】[工程-290] その後、実施の形態1の[工程-160]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0120】尚、[工程-240]の後、[工程-260]における第2の開口部14Bの側壁面の等方的なエッチングを行い、次いで、[工程-250]を実行した後、第2のマスク材料層116を除去してもよい。あるいは又、[工程-240]の後、[工程-270]を実行してもよい。

【0121】（実施の形態3）実施の形態3は実施の形態2の変形である。実施の形態3が実施の形態2と異なる点は、カーボン・ナノチューブをカソード電極11（基体）上にプラズマCVD法にて形成する点にある。即ち、実施の形態3は、第2の方法に関する。以下、実施の形態3の電子放出体の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図12を参照して説明する。

【0122】[工程-300] 先ず、電子放出部を形成すべき表面領域に選択成長領域23が形成されたカソード電極11を形成する。具体的には、例えばガラス基板から成る支持体10上にレジスト材料から成るマスク層を形成する。マスク層を、ストライプ状のカソード電極を形成すべき部分以外の支持体10を被覆するように形成する。次いで、アルミニウム（Al）層をスパッタリング法にて全面に成膜した後、アルミニウム層上に、スパッタリング法にてニッケル（Ni）を成膜する。その後、マスク層並びにその上のアルミニウム層及びニッケル層を除去することによって、電子放出部を形成すべき表面領域にニッケルから成る選択成長領域23が形成されたカソード電極11を形成することができる（図12の(A)参照）。カソード電極11は図12の紙面左右方向に延びている。カソード電極11及び選択成長領域23はストライプ状である。尚、このようなリフトオフ法に代えて、カソード電極を構成する導電性材料及び選択成長領域を構成する層の成膜、リソグラフィ技術とド

ライエッチング技術に基づくこれらのパターニングによって、ストライプ状の選択成長領域 23 及びカソード電極 11 を形成してもよい。また、電子放出部を形成すべきカソード電極 11 の表面領域にのみ選択成長領域 23 を形成してもよい。

【0123】[工程-310] 次に、ヘリコン波プラズマ CVD 装置を用いて、以下の表 5 に示すヘリコン波プラズマ CVD 条件にて、カーボン・ナノチューブ 20 を形成する(図 12 の(B)参照)。尚、カーボン・ナノチューブ 20 の結晶性を変化させるために、CVD 条件を随時変化させてもよい。また、放電を安定にさせるため及びプラズマ解離を促進するために、ヘリウム(He)やアルゴン(Ar)等の希釈用ガスを混合してもよいし、窒素、アンモニア等のドーピングガスを混合してもよい。

【0124】[表 5]

使用ガス	: CH ₄ /H ₂ = 50/50 sccm
電源パワー	: 3000 W
支持体印加電力	: 300 V
反応圧力	: 0.1 Pa
支持体温度	: 300 °C
プラズマ密度	: $1 \times 10^{13} / \text{cm}^3$
電子温度	: 5 eV
イオン電流密度	: 5 mA/cm ²

【0125】カーボン・ナノチューブ 20 の表面あるいはカーボン・ナノチューブが形成されなかった選択成長領域 23 の部分に薄いアモルファス状の炭素薄膜が堆積している場合がある。このような場合には、カーボン・ナノチューブ 20 の形成後、水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことによって、アモルファス状の炭素薄膜を除去することが望ましい。プラズマ処理の条件は、表 4 に例示したと同様とすればよい。

【0126】[工程-320] その後、実施の形態 1 の [工程-120]、実施の形態 2 の [工程-220] ~ [工程-280] と同様の工程を実行することによって電子放出部を完成させ、更に、実施の形態 2 の [工程-290] と同様の工程を実行することによって表示装置を完成させる。場合によっては、実施の形態 1 の [工程-120] を実行すること無く、即ち、マトリックスを形成すること無く、実施の形態 2 の [工程-220] ~ [工程-280] と同様の工程を実行することによって電子放出部を完成させ、更に、実施の形態 2 の [工程-290] と同様の工程を実行することによって表示装置

を完成させてもよいし、[工程-300]、実施の形態 2 の [工程-220] ~ [工程-240]、[工程-310]、実施の形態 2 の [工程-250] ~ [工程-280] と同様の工程を実行することによって電子放出部を完成させ、更に、実施の形態 2 の [工程-290] と同様の工程を実行することによって表示装置を完成させてもよい。

【0127】(実施の形態 4) 実施の形態 4 における電界放出素子は、実施の形態 1 にて説明した電界放出素子とゲート電極との組合せに関し、実施の形態 2 にて説明した 3 電極型の電界放出素子とは、若干、構造の異なる 3 電極型の電界放出素子である。実施の形態 4 の電界放出素子の模式的な一部断面図を図 13 の(A)に示し、カソード電極、帯状材料及びゲート電極、並びに、ゲート電極支持部の模式的な配置図を図 13 の(B)に示す。

【0128】この電界放出素子にあっては、絶縁材料から成る帯状あるいは井桁状のゲート電極支持部が支持体上に形成され、複数の開口部が形成された帯状材料から成るゲート電極が、ゲート電極支持部の頂面に接するように、且つ、電子放出部の上方に開口部が位置するように張架された構造を有する。

【0129】そして、このような構造の電界放出素子は、(イ)絶縁材料から成る帯状あるいは井桁状のゲート電極支持部を支持体上に形成し、且つ、支持体上にカソード電極及び電子放出部を形成する工程と、(ロ)複数の開口部が形成された帯状材料から成るゲート電極がゲート電極支持部の頂面に接するように、且つ、電子放出部の上方に開口部が位置するように、帯状材料を張架する工程、から成る方法によって作製することができる。

【0130】ここで、ゲート電極支持部を、隣り合うストライプ状のカソード電極の間の領域、あるいは、複数のカソード電極を一群のカソード電極群としたとき、隣り合うカソード電極群の間の領域に形成すればよい。ゲート電極支持部を構成する材料として、従来公知の絶縁材料を使用することができ、例えば、広く用いられている低融点ガラスにアルミナ等の金属酸化物を混合した材料や、SiO₂等の絶縁材料を用いることができる。ゲート電極支持部の形成方法として、CVD 法とエッチング法の組合せ、スクリーン印刷法、サンドブラスト形成法、ドライフィルム法、感光法を例示することができる。ドライフィルム法とは、支持体上に感光性フィルムをラミネートし、露光及び現像によってゲート電極支持部を形成すべき部位の感光性フィルムを除去し、除去によって生じた開口部にゲート電極支持部形成用の絶縁材料を埋め込み、焼成する方法である。感光性フィルムは焼成によって燃焼、除去され、開口部に埋め込まれたゲート電極支持部形成用の絶縁材料が残し、ゲート電極支持部となる。感光法とは、支持体上に感光性を有するゲ

ート電極支持部形成用の絶縁材料を形成し、露光及び現像によってこの絶縁材料をパターンニングした後、焼成を行う方法である。サンドブラスト形成法とは、例えば、スクリーン印刷やロールコーター、ドクターブレード、ノズル吐出式コーター等を用いて隔壁形成用材料層を基板上に形成し、乾燥させた後、隔壁を形成すべき隔壁形成用材料層の部分をマスク層で被覆し、次いで、露出した隔壁形成用材料層の部分をサンドブラスト法によって除去する方法である。

【0131】実施の形態4の電界放出素子は、より具体的には、支持体10上に配設された絶縁材料から成る帯状のゲート電極支持部112、支持体10上に形成されたカソード電極11、複数の開口部114が形成された帯状材料113Aから成るゲート電極113、並びに、カソード電極11上に形成された電子放出部15から成り、ゲート電極支持部112の頂面に接するように、且つ、電子放出部15の上方に開口部114が位置するように帯状材料113Aが張架されている。電子放出部15は、開口部114の底部に位置するカソード電極11の部分の表面に形成された電子放出体から成る。帯状材料113Aは、ゲート電極支持部112の頂面に、熱硬化性接着剤（例えばエポキシ系接着剤）にて固定されている。開口部を有する帯状材料は、先に説明したゲート電極を構成する材料から適宜選択して予め作製すればよい。

【0132】以下、実施の形態4の電界放出素子の製造方法の一例を説明する。

【0133】〔工程-400〕先ず、支持体10上にゲート電極支持部112を、例えば、サンドブラスト形成法に基づき形成する。

【0134】〔工程-410〕その後、支持体10上に電子放出部15を形成する。具体的には、実施の形態1の〔工程-100〕～〔工程-150〕と同様にして、カソード電極11上に、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体から構成された電子放出部を得ることができる。尚、実施の形態3の〔工程-300〕～〔工程-310〕、次いで、〔工程-120〕～〔工程-150〕と同様の工程を経ることによって電子放出部を形成してもよい。また、場合によっては、実施の形態1の〔工程-120〕を実行すること無く、即ち、マトリックスを形成すること無く、実施の形態1の〔工程-140〕～〔工程-150〕と同様の工程を実行することによって電子放出部を完成させることもできる。

【0135】〔工程-420〕その後、複数の開口部114が形成されたストライプ状の帯状材料113Aを、複数の開口部114が電子放出部15の上方に位置するように、ゲート電極支持部112によって支持された状態に配設し、以て、ストライプ状の帯状材料113Aから構成され、複数の開口部114を有するゲート電極1

13を電子放出部15の上方に位置させる。ストライプ状の帯状材料113Aを、ゲート電極支持部112の頂面に、熱硬化性接着剤（例えばエポキシ系接着剤）にて固定することができる。尚、ストライプ状のカソード電極11の射影像と、ストライプ状の帯状材料113Aの射影像は、直交する。

【0136】尚、実施の形態4においては、支持体10上にカソード電極11を形成した後に、支持体10上にゲート電極支持部112を、例えば、サンドブラスト形成法に基づき形成してもよい。また、ゲート電極支持部112を、例えば、CVD法とエッチング法の組合せに基づき形成してもよい。

【0137】また、図14に、支持体10の端部近傍の模式的な一部断面図を示すように、ストライプ状の帯状材料113Aの両端部が、支持体10の周辺部に固定されている構造とすることもできる。より具体的には、例えば、支持体10の周辺部に突起部117を予め形成しておき、この突起部117の頂面に帯状材料113Aを構成する材料と同じ材料の薄膜118を形成しておく。そして、ストライプ状の帯状材料113Aを張架した状態で、かかる薄膜118に、例えばレーザを用いて溶接する。尚、突起部117は、例えば、ゲート電極支持部の形成と同時に形成することができる。

【0138】また、実施の形態4の電界放出素子における開口部114の平面形状は円形に限定されない。帯状材料113Aに設けられた開口部114の形状の変形例を図15の(A)、(B)、(C)及び(D)に例示する。実施の形態4における電界放出素子を、次に述べる実施の形態5にて説明する電界放出素子とゲート電極との組合せとすることもできる。

【0139】（実施の形態5）実施の形態5は、本発明の電子放出体の製造方法、第1の態様に係る電界放出素子の製造方法、並びに、第1の態様に係る所謂2電極型の表示装置の製造方法に関し、更には、第4の方法に関する。

【0140】実施の形態5の表示装置の模式的な一部断面図、1つの電子放出部の模式的な斜視図、1つの電子放出部の模式的な一部断面図のそれぞれは、図1、図2、図5の(C)と同様である。

【0141】実施の形態5における電子放出体は、マトリックス21、及び、先端部が突出した状態でマトリックス21中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体（具体的には、カーボン・ナノチューブ20）から成り、マトリックス21は、導電性を有する金属酸化物（具体的には、酸化インジウム-錫、ITO）から成る。

【0142】また、実施の形態5における電界放出素子は、支持体10上に設けられたカソード電極11、及び、カソード電極11上に設けられた電子放出部15から成る。そして、電子放出部15は、マトリックス2

1、及び、先端部が突出した状態でマトリックス21中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体（具体的には、カーボン・ナノチューブ20）から成り、マトリックス21は、導電性を有する金属酸化物（具体的には、酸化インジウム-錫、ITO）から成る。尚、実施の形態5における表示装置やアノードパネルAPは、実質的に、実施の形態1にて説明した表示装置やアノードパネルAPと同様の構造を有するが故に、詳細な説明は省略する。

【0143】以下、実施の形態5における電子放出体、電界放出素子及び表示装置の製造方法を、図16を参照して説明する。

【0144】[工程-500] 先ず、実施の形態1の[工程-100]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上に矩形形状のカソード電極11を形成する。同時に、カソード電極11に接続された配線11A（図2参照）を支持体10上に形成する。導電材料層は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ約0.2 μ mのクロム（Cr）層から成る。

【0145】[工程-510] 次に、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された有機酸金属化合物から成る金属化合物溶液をカソード電極11（基体に相当する）上に、例えばスプレー法にて塗布する。具体的には、以下の表6に例示する金属化合物溶液を用いる。尚、金属化合物溶液中にあっては、有機錫化合物及び有機インジウ

[表6]

有機錫化合物及び有機インジウム化合物	0.1～10重量部
分散剤（ドデシル硫酸ナトリウム）	0.1～5重量部
カーボン・ナノチューブ	0.1～20重量部
酢酸ブチル	残余

【0147】尚、有機酸金属化合物溶液として、有機錫化合物を酸に溶解したものを用いれば、マトリックスとして酸化錫が得られ、有機インジウム化合物を酸に溶解したものを用いれば、マトリックスとして酸化インジウムが得られ、有機亜鉛化合物を酸に溶解したものを用いれば、マトリックスとして酸化亜鉛が得られ、有機アンチモン化合物を酸に溶解したものを用いれば、マトリックスとして酸化アンチモンが得られ、有機アンチモン化合物及び有機錫化合物を酸に溶解したものを用いれば、マトリックスとして酸化アンチモン-錫が得られる。また、有機金属化合物溶液として、有機錫化合物を用いれば、マトリックスとして酸化錫が得られ、有機インジウム化合物を用いれば、マトリックスとして酸化インジウムが得られ、有機亜鉛化合物を用いれば、マトリックスとして酸化亜鉛が得られ、有機アンチモン化合物を用いれば、マトリックスとして酸化アンチモンが得られ、有機アンチモン化合物及び有機錫化合物を用いれば、マトリックスとして酸化アンチモン-錫が得られる。あるいは又、金属の塩化物の溶液（例えば、塩化錫、塩化インジウム）を用いてもよい。

ム化合物は酸（例えば、塩酸、硝酸、あるいは硫酸）に溶解された状態にある。カーボン・ナノチューブはアーク放電法にて製造され、平均直径30nm、平均長さ1 μ mである。塗布に際しては、支持体（基体）を70～150°Cに加熱しておく。塗布雰囲気は大気雰囲気とする。塗布後、5～30分間、支持体（基体）を加熱し、酢酸ブチルを十分に蒸発させる。このように、塗布時、支持体（基体）を加熱することによって、基体あるいはカソード電極の表面に対してカーボン・ナノチューブが水平に近づく方向にセルフレベリングする前に塗布溶液の乾燥が始まる結果、カーボン・ナノチューブが水平にはならない状態で基体あるいはカソード電極の表面にカーボン・ナノチューブを配置することができる。即ち、カーボン・ナノチューブの先端部がアノード電極の方向を向くような状態、言い換えれば、カーボン・ナノチューブ構造体を、基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に配向させることができる。尚、予め、表6に示す組成の金属化合物溶液を調製しておいてもよいし、カーボン・ナノチューブを添加していない金属化合物溶液を調製しておき、塗布前に、カーボン・ナノチューブと金属化合物溶液とを混合してもよい。また、カーボン・ナノチューブの分散性向上のため、金属化合物溶液の調製時、超音波を照射してもよい。

【0146】

【0148】場合によっては、金属化合物溶液を乾燥した後の金属化合物層の表面に著しい凹凸が形成されている場合がある。このような場合には、金属化合物層の上に、支持体を加熱することなく、再び、金属化合物溶液を塗布することが望ましい。

【0149】[工程-520] その後、有機酸金属化合物から成る金属化合物を焼成することによって、有機酸金属化合物を構成する金属原子（具体的には、In及びSn）を含むマトリックス（具体的には、金属酸化物であり、より一層具体的にはITO）21にてカーボン・ナノチューブ20カソード電極（基体）11の表面に固定された電子放出部15を得る。焼成を、大気雰囲気中で、350°C、20分の条件にて行う。こうして、図16の（A）に示す構造を得ることができる。得られたマトリックス21の体積抵抗率は、 $5 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ であった。有機酸金属化合物を出発物質として用いることにより、焼成温度350°Cといった低温においても、ITOから成るマトリックス21を形成することができる。尚、有機金属化合物溶液の代わりに、金属の塩化物の溶液（例えば、塩化錫、塩化インジウム）を用いた場

合、焼成によって塩化錫、塩化インジウムが酸化されつつ、ITOから成るマトリックス21が形成される。

【0150】[工程-530] 次いで、全面にレジスト層を形成し、カソード電極11の所望の領域の上方に、例えば直径10 μ mの円形のレジスト層を残す。そして、10~60 $^{\circ}$ Cの塩酸を用いて、1~30分間、マトリックス21をエッチングして、電子放出部の不要部分を除去する。更に、所望の領域以外にカーボン・ナノチューブが未だ存在する場合には、以下の表7に例示する条件の酸素プラズマエッチング処理によってカーボン・ナノチューブをエッチングする。尚、バイアスパワーは0Wでもよいが、即ち、直流としてもよいが、バイアスパワーを加えることが望ましい。また、支持体を、例えば80 $^{\circ}$ C程度に加熱してもよい。

【0151】[表7]

使用装置	: RIE装置
導入ガス	: 酸素を含むガス
プラズマ励起パワー	: 500W
バイアスパワー	: 0~150W
処理時間	: 10秒以上

【0152】あるいは又、表8に例示する条件のウェットエッチング処理によってカーボン・ナノチューブをエッチングしてもよい。

【0153】[表8]

使用溶液	: KMnO_4
温度	: 20~120 $^{\circ}$ C
処理時間	: 10秒~20分

【0154】その後、レジスト層を除去することによって、図16の(B)に示す構造を得ることができる。尚、直径10 μ mの円形の電子放出部を残すことに限定されない。例えば、電子放出部をカソード電極11上に残してもよい。

【0155】[工程-540] 次いで、以下の表9に例示する条件にて、マトリックス21の表層部を除去し、マトリックス21から先端部が突出した状態のカーボン・ナノチューブ20を得ることが好ましい。こうして、図16の(C)に示す構造の電子放出部15あるいは電子放出体を得ることができる。場合によっては、マトリックス21の全てをエッチングによって除去してもよい。

【0156】[表9]

エッチング溶液	: 塩酸
エッチング時間	: 10秒~30秒
エッチング温度	: 10~60 $^{\circ}$ C

【0157】[工程-550] その後、実施の形態1の[工程-140]と同様にして、複合体層22の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がし、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体であるカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部15を

得ることができる。

【0158】[工程-560] その後、実施の形態1の[工程-150]と同様にして、電子放出体あるいは電子放出部に対して水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことが好ましい。これによって、電子放出体あるいは電子放出部15が活性化し、電子放出体あるいは電子放出部15からの電子の放出効率の一層の向上させることができる。プラズマ処理は、例えば、表4に例示した条件と同様の条件にて行えばよい。

【0159】その後、カーボン・ナノチューブ20からガスを放出させるために、加熱処理や各種のプラズマ処理を施してもよいし、カーボン・ナノチューブ20の表面に意図的に吸着物を吸着させるために吸着させたい物質を含むガスにカーボン・ナノチューブ20を晒してもよい。また、カーボン・ナノチューブ20を精製するために、酸素プラズマ処理やフッ素プラズマ処理を行ってもよい。

【0160】[工程-570] その後、実施の形態1の[工程-160]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0161】尚、[工程-500]、[工程-510]、[工程-530]、[工程-520]、[工程-540]~[工程-570]の順に実行してもよい。

【0162】(実施の形態6) 実施の形態6は、本発明の電子放出体の製造方法、第2の態様に係る電界放出素子の製造方法、並びに、第2の態様に係る所謂3電極型の表示装置の製造方法に関し、更には、第4の方法に関する。

【0163】実施の形態6の電界放出素子の模式的な一部端面図、表示装置の模式的な一部端面図、カソードパネルCPとアノードパネルAPを分解したときの模式的な部分的斜視図は、それぞれ、図11の(B)、図7、図8に示したと同様である。実施の形態6においても、電界放出素子は、支持体10上に形成されたカソード電極11(基体に相当する)、支持体10及びカソード電極11上に形成された絶縁層12、絶縁層12上に形成されたゲート電極13、ゲート電極13及び絶縁層12に形成された開口部(ゲート電極13に形成された第1の開口部14A、及び、絶縁層12に形成された第2の開口部14B)、並びに、第2の開口部14Bの底部に露出した電子放出部15から成る。電子放出部15は、マトリックス21、及び、先端部が突出した状態でマトリックス21中に埋め込まれたカーボン・ナノチューブ構造体(具体的には、カーボン・ナノチューブ20)から成る。また、マトリックス21は酸化インジウム-錫(ITO)から成る。

【0164】表示装置は、実施の形態2にて説明した表示装置と同様の構造を有するので、詳細な説明は省略する。また、アノードパネルAPの構造は、実施の形態1にて説明したアノードパネルAPと同様の構造とするこ

とができるので、詳細な説明は省略する。

【0165】以下、実施の形態6の電子放出体の製造方法、電界放出素子の製造方法及び表示装置の製造方法を、図9～図11を参考にして説明する。

【0166】[工程-600] 先ず、実施の形態2の[工程-200]と同様にして、例えばガラス基板から成る支持体10上にストライプ状のカソード電極11を形成する。

【0167】[工程-610] その後、実施の形態5の[工程-510]～[工程-530]と同様にして、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された有機酸金属化合物から成る金属化合物溶液を、加熱した状態にあるカソード電極11（基体に相当する）上に塗布した後、有機酸金属化合物から成る金属化合物を焼成することによって、有機酸金属化合物を構成する金属原子を含むマトリックス（具体的には、ITOから成る）21にてカーボン・ナノチューブ20がカソード電極11の表面に固定された電子放出部15を得ることができる（図9の（A）参照）。尚、[工程-510]、[工程-530]、[工程-520]の順に実行してもよい。また、有機酸金属化合物溶液の代わりに、有機金属化合物溶液を用いてもよし、金属の塩化物の溶液（例えば、塩化錫、塩化インジウム）を用いてもよい。

【0168】[工程-620] 次に、電子放出部15、支持体10及びカソード電極11上に絶縁層12を形成する。具体的には、例えばTEOS（テトラエトキシシラン）を原料ガスとして使用するCVD法により、全面に、厚さ約1 μ mの絶縁層12を形成する。

【0169】[工程-630] その後、実施の形態2の[工程-230]及び[工程-240]と同様にして、絶縁層12上に第1の開口部14Aを有するゲート電極13を形成し、更に、ゲート電極13に形成された第1の開口部14Aに連通する第2の開口部14Bを絶縁層12に形成する（図9の（B）参照）。尚、マトリックス21を金属酸化物、例えばITOから構成する場合、絶縁層12をエッチングするとき、マトリックス21がエッチングされることはない。即ち、絶縁層12とマトリックス21とのエッチング選択比はほぼ無限大である。従って、絶縁層12のエッチングによってカーボン・ナノチューブ20に損傷が発生することはない。

【0170】[工程-640] その後、第2の開口部14Bの底部に露出した電子放出部15において、実施の形態5の[工程-540]と同様にして、マトリックス21の表層部を除去し、マトリックス21から先端部が突出した状態のカーボン・ナノチューブ20を得ることが好ましい（図10の（A）参照）。場合によっては、マトリックス21の全てをエッチングによって除去してもよい。

【0171】[工程-650] その後、実施の形態2の[工程-260]と同様にして、絶縁層12に設けられ

た第2の開口部14Bの側壁面を等方的なエッチングによって後退させることが、ゲート電極13の開口端部を露出させるといった観点から、好ましい。こうして、図10の（B）に示したと同様の電界放出素子を完成することができる。

【0172】[工程-640] 次いで、実施の形態1の[工程-140]と同様にして、複合体層22の表面に剥離層24を付着させた後（図11の（A）参照）、剥離層24を機械的に引き剥がす。これによって、先端部が突出した状態で、しかも、先端部が基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に配向した状態で、カーボン・ナノチューブ構造体であるカーボン・ナノチューブ20がマトリックス21中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部15を得ることができる（図11の（B）参照）。

【0173】[工程-650] その後、実施の形態1の[工程-150]と同様にして、電子放出体あるいは電子放出部に対して水素ガス雰囲気中でのプラズマ処理を行うことが好ましい。プラズマ処理は、例えば、表4に例示した条件と同様の条件にて行えばよい。

【0174】[工程-680] その後、実施の形態1の[工程-160]と同様にして、表示装置の組み立てを行う。

【0175】尚、[工程-630]の後、[工程-650]、[工程-640]の順に実行してもよい。

【0176】以上、本発明を、実施の形態に基づき説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施の形態において説明した各種の条件、使用材料、電界放出素子や表示装置の構成や構造、製造方法は例示であり、適宜変更することができるし、カーボン・ナノチューブやダイヤモンド状アモルファスカーボンの作製、形成方法や堆積条件も例示であり、適宜変更することができる。例えば、実施の形態1において、[工程-100]～[工程-110]の代わりに、実施の形態3の[工程-300]～[工程-310]を実行してもよい。また、実施の形態1の[工程-110]～[工程-120]において、レジスト材料層を用いた所謂リフトオフ法の代わりに、リソグラフィ技術及びエッチング技術を用いてもよい。即ち、カソード電極11（基体に相当する）上にカーボン・ナノチューブ20を配置し、カーボン・ナノチューブ20上にマトリックス21としてダイヤモンド状アモルファスカーボンを堆積させて複合体層を形成した後、複合体層の不要部分をリソグラフィ技術及びエッチング技術によって除去してもよい。また、実施の形態5の[工程-510]において、リフトオフ法を用いて、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液をカソード電極11（基体に相当する）の所望の領域上に、例えばスプレー法にて塗布してもよい。

【0177】複合体層の表面に剥離層を付着させる前

に、マトリックスの表層部を除去し、マトリックスから先端部が突出した状態のカーボン・ナノチューブ構造体を得ることが好ましいが、この工程は必須ではない。即ち、剥離層を機械的に引き剥がしたとき、マトリックスの表層部（最表面）が併せて剥離し、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部を形成することも可能である。また、形成の条件によっては、複合体層の形成時、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれた電子放出体あるいは電子放出部を得ることもできる。

【0178】発明の実施の形態においては、カーボン・ナノチューブを使用した、その代わりに、例えば、平均直径30nm、平均長さ1μmのファイバー構造を有し、CVD法（気相合成法）にて作製されたカーボン・ナノファイバーを用いることもできる。また、ポリグラフaitを使用することもできる。

【0179】マトリックスをダイヤモンド状アモルファスカーボンから構成する代わりに、例えば、水ガラスから構成することもできる。この場合には、水ガラスをバインダー材料（マトリックス）として使用し、カーボン・ナノチューブ構造体をバインダー材料及び溶媒に分散したものを、基体上あるいはカソード電極の所望の領域に例えば塗布した後、溶媒の除去、バインダー材料の焼成を行えばよい。焼成は、例えば、乾燥大気中、400℃、30分間の条件で行うことができる。また、複合体層表面のマトリックスを除去するためには、水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液を用いて水ガラス（マトリックス）のウェットエッチングを行えばよい。水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液の濃度、温度、エッチング時間は、各種の試験を行い、最適条件を見い出せばよい。

【0180】基体、あるいは、電界放出素子におけるカソード電極の表面に凹凸部を形成してもよい。凹凸部は、例えば、基体あるいはカソード電極をタングステンから構成し、エッチングガスとしてSF₆を用い、カソード電極を構成するタングステン結晶粒のエッチング速度よりも粒界のエッチング速度の方が早くなるような条件を設定してRIE法に基づくドライエッチングを行うことによって形成することができる。あるいは又、凹凸部を、支持体上に球体60を散布しておき（図17の（A）及び（B）参照）、球体60の上にカソード電極111を形成した後（図18の（A）及び（B）参照）、例えば球体60を燃焼させることによって除去する（図19の（A）及び（B）参照）方法にて形成することができる。

【0181】電界放出素子においては、専ら1つの開口部に1つの電子放出部が対応する形態を説明したが、電界放出素子の構造に依っては、1つの開口部に複数の電子放出部が対応した形態、あるいは、複数の開口部に1

つの電子放出部が対応する形態とすることもできる。あるいは又、ゲート電極に複数の第1の開口部を設け、絶縁層にかかる複数の第1の開口部に連通した1つの第2の開口部を設け、1又は複数の電子放出部を設ける形態とすることもできる。

【0182】本発明の電界放出素子において、ゲート電極13及び絶縁層12の上に更に第2の絶縁層72を設け、第2の絶縁層72上に収束電極73を設けてもよい。このような構造を有する電界放出素子の模式的な一部端面図を図20に示す。第2の絶縁層72には、第1の開口部14Aに連通した第3の開口部74が設けられている。収束電極73の形成は、例えば、実施の形態2にあっては、[工程-230]において、絶縁層12上にストライプ状のゲート電極13を形成した後、第2の絶縁層72を形成し、次いで、第2の絶縁層72上にパターンニングされた収束電極73を形成した後、収束電極73、第2の絶縁層72に第3の開口部74を設け、更に、ゲート電極13に第1の開口部14Aを設ければよい。尚、収束電極のパターンニングに依存して、1又は複数の電子放出部、あるいは、1又は複数の画素に対応する収束電極ユニットが集合した形式の収束電極とすることもでき、あるいは又、有効領域を1枚のシート状の導電材料で被覆した形式の収束電極とすることもできる。

【0183】尚、収束電極は、このような方法にて形成するだけでなく、例えば、厚さ数十μmの42%Ni-Feアロイから成る金属板の両面に、例えばSiO₂から成る絶縁膜を形成した後、各画素に対応した領域にパUNCHINGやETCHINGすることによって開口部を形成することで収束電極を作製することもできる。そして、カソードパネル、金属板、アノードパネルを積み重ね、両パネルの外周部に枠体を配置し、加熱処理を施すことによって、金属板の一方の面に形成された絶縁膜と絶縁層12とを接着させ、金属板の他方の面に形成された絶縁膜とアノードパネルとを接着し、これらの部材を一体化させ、その後、真空封入することで、表示装置を完成させることもできる。

【0184】ゲート電極を、有効領域を1枚のシート状の導電材料（開口部を有する）で被覆した形式のゲート電極とすることもできる。この場合には、カソード電極を実施の形態1にて説明したと同様の構造としておく。そして、ゲート電極に正の電圧（例えば160ボルト）を印加する。更には、各画素を構成するカソード電極とカソード電極制御回路との間に、例えば、TFTから成るスイッチング素子を設け、かかるスイッチング素子の作動によって、各画素を構成するカソード電極への印加状態を制御し、画素の発光状態を制御する。

【0185】あるいは又、カソード電極を、有効領域を1枚のシート状の導電材料で被覆した形式のカソード電極とすることもできる。この場合には、1枚のシート状の導電材料の所定の部分に、電界放出素子を備え、各画

素を構成する電子放出領域を形成しておく。そして、かかるカソード電極に電圧（例えば0ボルト）を印加する。更には、各画素を構成する矩形形状のゲート電極とゲート電極制御回路との間に、例えば、TFTから成るスイッチング素子を設け、かかるスイッチング素子の作動によって、各画素を構成する電子放出部への電界の加わる状態を制御し、画素の発光状態を制御する。

【0186】

【発明の効果】本発明においては、電子放出体あるいは電子放出部が、先端部が突出した状態でカーボン・ナノチューブ構造体がマトリックス中に埋め込まれている構造を得ることができるので、高い電子放出効率を達成することができる。

【0187】しかも、複合体層の表面に剥離層を付着させた後、剥離層を機械的に引き剥がすことによって、カーボン・ナノチューブ構造体の突出した先端部を、基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に配向させることができる。即ち、カーボン・ナノチューブ構造体の突出した先端部を、一種の起毛状態とすることができる。これによって、電子放出部の電子放出特性の向上、電子放出特性の均一化を図ることができる。

【0188】また、本発明にあつては、電子放出体あるいは電子放出部を形成する工程において、カーボン・ナノチューブ構造体がマトリックスによって埋め込まれた複合体層を形成するので、それ以降の工程、例えば、絶縁層に開口部を形成する過程において、カーボン・ナノチューブ構造体が損傷を受け難い。また、複合体層を形成した状態で、例えば開口部の形成を行うので、カーボン・ナノチューブ構造体によってカソード電極とゲート電極とが短絡することがなく、開口部の大きさや絶縁層の厚さに制限を受けることもない。

【0189】本発明において、ダイヤモンド状アモルファスカーボンをマトリックスとして使用すれば、このダイヤモンド状アモルファスカーボンは極めて優れた固定力（付着力）を有しており、カーボン・ナノチューブ構造体を確実に基体やカソード電極に固定することができるし、その後の熱処理等によってマトリックスが熱分解して固定力が低下したり、ガス放出することがなく、カーボン・ナノチューブ構造体の特性劣化を招くことがない。また、カーボン・ナノチューブ構造体とダイヤモンド状アモルファスカーボンは本質的に同質の物質から構成されているが故に、電子の通り道であるカーボン・ナノチューブ構造体の部分の結晶性が変化したり、あるいは又、かかる部分における原子の結合状態に変化が生じたりすることなく、カーボン・ナノチューブ構造体の電気的特性に変化が生じることがない。

【0190】加えて、カーボン・ナノチューブ構造体は非常に優れた結晶体であるのに対して、ダイヤモンド状アモルファスカーボンは非晶質であるが故に、エッチングレートの違いから、ダイヤモンド状アモルファスカー

ボンの方が早くエッチングされる。従って、マトリックスとしてのダイヤモンド状アモルファスカーボンからカーボン・ナノチューブ構造体の先端部を確実に突出させることができる。

【0191】更には、ダイヤモンド状アモルファスカーボンは化学的に安定な物質であり、優れた機械的性質を有しているので、カーボン・ナノチューブ構造体が物理的ダメージを受けることを防止し得るし、マトリックスとしてダイヤモンド状アモルファスカーボンを形成した後のプロセスにおける広いプロセス・ウインドを確保することが可能となる。また、熱伝導率が高いので、抵抗熱等によってカーボン・ナノチューブ構造体の温度が上昇した場合でも放熱効果に優れており、カーボン・ナノチューブ構造体の熱的破壊を防止することができ、表示装置の信頼性を高めることができる。

【0192】しかも、ダイヤモンド状アモルファスカーボンは非常に小さな電子親和力を有するので、仕事関数を下げる効果を有し、電界放出のための閾値電界の低減が可能となり、電界放出への応用に極めて有利である。更には、ダイヤモンド状アモルファスカーボンは比較的広いバンドギャップを有しているので、電子は優先的にカーボン・ナノチューブ構造体を伝わり、電気的リークが発生する虞がない。

【0193】また、マトリックスを金属酸化物から構成すれば、例えば、絶縁層に開口部を形成する過程において、カーボン・ナノチューブ構造体が損傷を受け難い。しかも、電子放出体あるいは電子放出部を形成した状態で、例えば開口部の形成を行うので、カーボン・ナノチューブ構造体によってカソード電極とゲート電極とが短絡することがなく、開口部の大きさや絶縁層の厚さに制限を受けることもない。

【0194】更には、金属酸化物によってカーボン・ナノチューブ構造体を確実に基体やカソード電極に固定することができるし、その後の熱処理等によってマトリックスが熱分解して固定力が低下したり、ガス放出することがなく、カーボン・ナノチューブ構造体の特性劣化を招くことがない。また、金属酸化物は物理的、化学的、熱的に安定しているので、電子の通り道であるカーボン・ナノチューブ構造体の部分の結晶性が変化したり、あるいは又、かかる部分における原子の結合状態に変化が生じたりすることなく、カーボン・ナノチューブ構造体の電気的特性に変化が生じることがないし、基体やカソード電極とカーボン・ナノチューブ構造体との間の電気導電性を確実に確保することができる。

【0195】加えて、エッチングレートの違いから、マトリックスの方を早くエッチングすることができるが故に、マトリックスとしての金属酸化物からカーボン・ナノチューブ構造体の先端部を確実に突出させることができる。更には、金属酸化物は化学的に安定な物質であり、優れた機械的性質を有しているので、カーボン・ナ

ノチューブ構造体が物理的ダメージを受けることを防止し得るし、マトリックスとして金属酸化物を形成した後のプロセスにおける広いプロセス・ウインドを確保することが可能となる。また、熱伝導率が高いので、抵抗熱等によってカーボン・ナノチューブ構造体の温度が上昇した場合でも放熱効果に優れており、カーボン・ナノチューブ構造体の熱的破壊を防止することができ、表示装置の信頼性を高めることができる。

【0196】また、金属酸化物を、比較的低温の金属化合物の焼成によって形成することができるし、金属化合物溶液を用いるが故に、カーボン・ナノチューブ構造体を基体やカソード電極上に均一に配置することが可能である。

【0197】しかも、カーボン・ナノチューブ構造体が分散された金属化合物溶液を基体やカソード電極上に塗布する際、基体や支持体を加熱すれば、カーボン・ナノチューブ構造体の先端部を、基体あるいは支持体の法線方向に近づく方向に出来る限り配向させることができる結果、電子放出体あるいは電子放出部の電子放出特性の一層の向上、電子放出特性の一層の均一化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部断面図である。

【図2】発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置における1つの電子放出部の模式的な斜視図である。

【図3】発明の実施の形態1における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図4】図3の引き続き、発明の実施の形態1における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図5】図4の引き続き、発明の実施の形態1における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図6】ダイヤモンド状アモルファスカーボンのラマン・スペクトル図である。

【図7】発明の実施の形態2の冷陰極電界電子放出表示装置の模式的な一部端面図である。

【図8】発明の実施の形態2の冷陰極電界電子放出表示装置におけるカソードパネルとアノードパネルを分解したときの模式的な部分的斜視図である。

【図9】発明の実施の形態2における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図10】図9に引き続き、発明の実施の形態2における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図11】図10に引き続き、発明の実施の形態2にお

ける冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図12】発明の実施の形態3における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図13】発明の実施の形態4における冷陰極電界電子放出素子の模式的な一部断面図、及び、ゲート電極等の模式的な配置図である。

【図14】発明の実施の形態4の変形例における冷陰極電界電子放出素子の模式的な一部断面図である。

【図15】発明の実施の形態4におけるゲート電極の有する複数の開口部を示す模式的な平面図である。

【図16】発明の実施の形態5における冷陰極電界電子放出素子の製造方法を説明するための支持体等の模式的な一部断面図である。

【図17】基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極の表面に凹凸部を形成する方法の一例を説明するための支持体等の模式的な断面図、及び、斜視図である。

【図18】図17に引き続き、基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極の表面に凹凸部を形成する方法の一例を説明するための支持体等の模式的な断面図、及び、斜視図である。

【図19】図18に引き続き、基体、あるいは、冷陰極電界電子放出素子におけるカソード電極の表面に凹凸部を形成する方法の一例を説明するための支持体等の模式的な断面図、及び、斜視図である。

【図20】発明の実施の形態2の冷陰極電界電子放出素子の変形であって、収束電極を備えた冷陰極電界電子放出素子の模式的な一部端面図である。

【図21】発明の実施の形態1の冷陰極電界電子放出表示装置におけるアノードパネルの製造方法を説明するための基板等の模式的な一部断面図である。

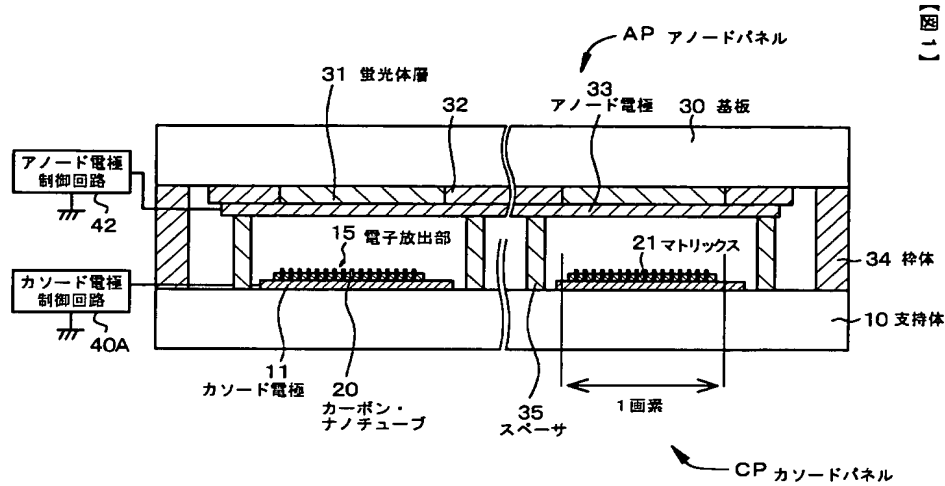
【符号の説明】

C P・・・カソードパネル、A P・・・アノードパネル、10・・・支持体、11 A・・・配線、11、111・・・カソード電極、12・・・絶縁層、112・・・ゲート電極支持部、13、113・・・ゲート電極、113 A・・・帯状材料、14 A、114・・・開口部（第1の開口部）、14 B・・・第2の開口部、15・・・電子放出部、16、116・・・マスク層、117・・・突起部、118・・・薄膜、20・・・カーボン・ナノチューブ、21・・・マトリックス、22・・・複合体層、23・・・選択成長領域、24・・・剥離層、25・・・粘着層、26・・・保持フィルム、30・・・基板、31、31 R、31 G、31 B・・・蛍光体層、32・・・ブラックマトリックス、33・・・アノード電極、34・・・枠体、35・・・スペーサ、36・・・貫通孔、37・・・チップ管、40、40 A・・・カソード電極制御回路、41・・・ゲート電極制御

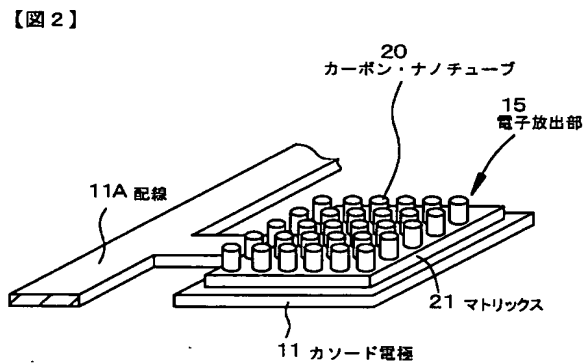
回路、４２・・・アノード電極制御回路、６０・・・球
体、７２・・・第２の絶縁層、７３・・・収束電極、７

4・・・第3の開口部

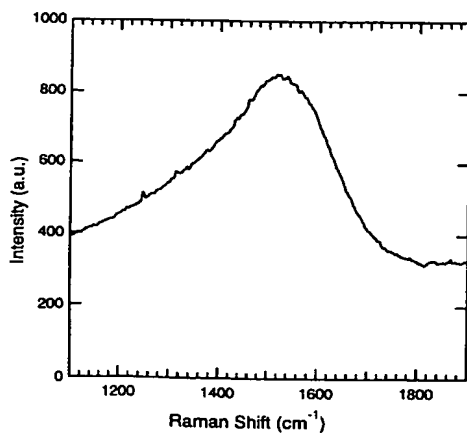
【図 1】



【図 2】



【図 6】

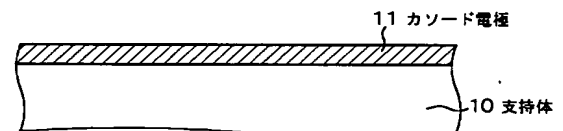


【図 6】

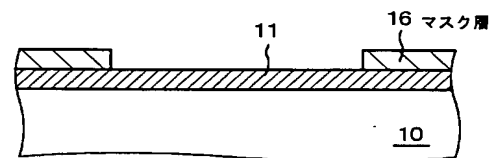
【圖 1】

【図 3】

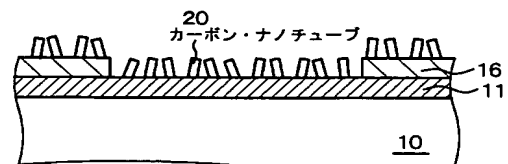
(A) [工程-100]

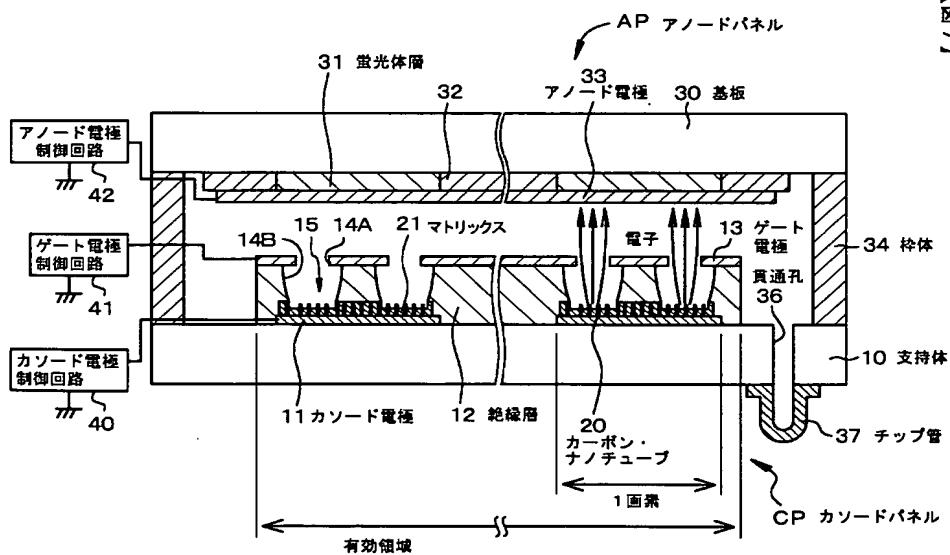


(B) [工程-110]



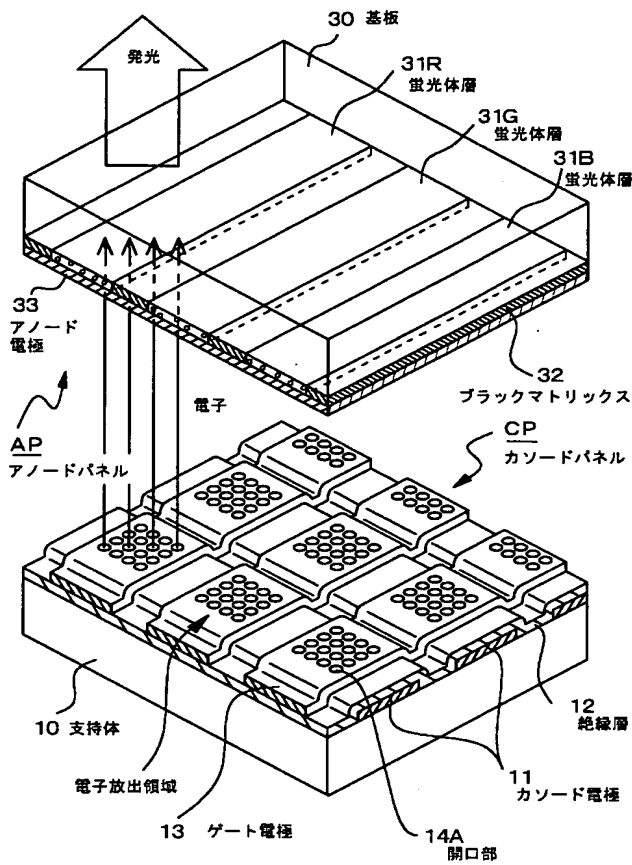
(C) [工程-110] 続き





【図8】

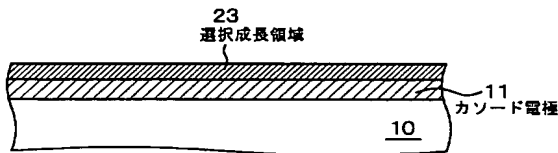
【図8】



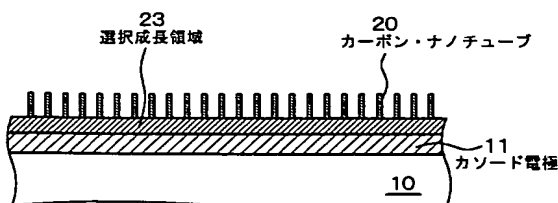
【図12】

【図12】

(A) 【工程-300】



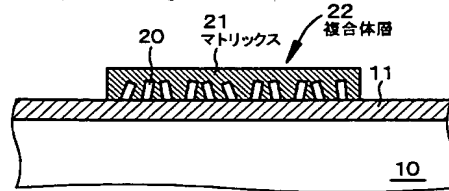
(B) 【工程-310】



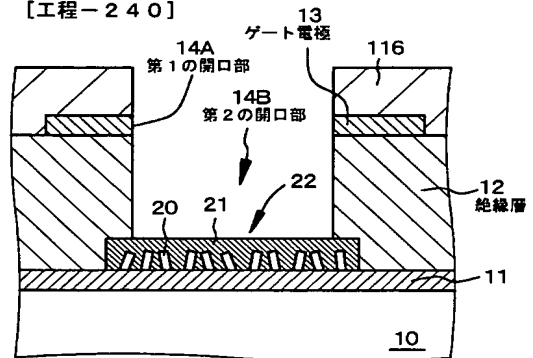
【図9】

【図9】

(A) 【工程-210】



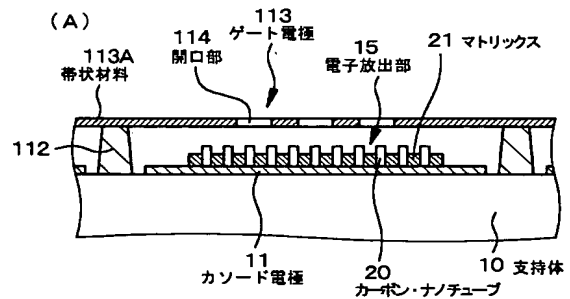
(B) 【工程-240】



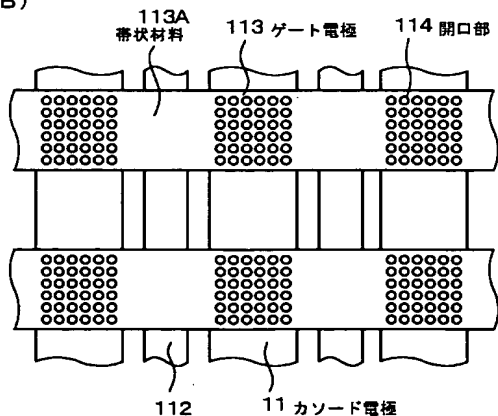
【図13】

【図13】

(A)



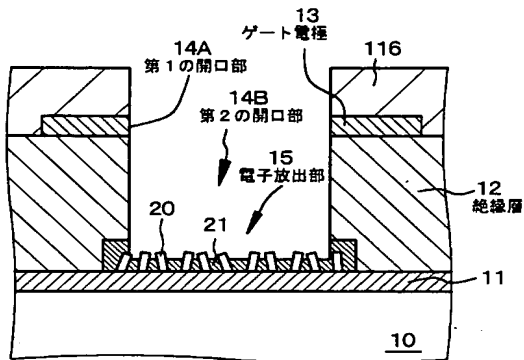
(B)



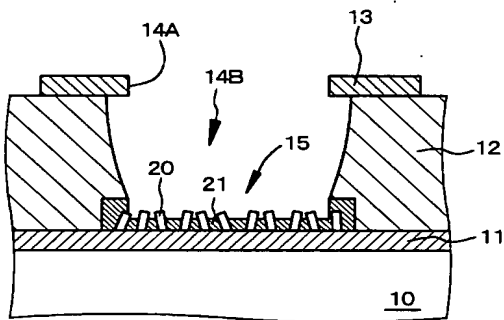
【図10】

【図10】

(A) 【工程-250】



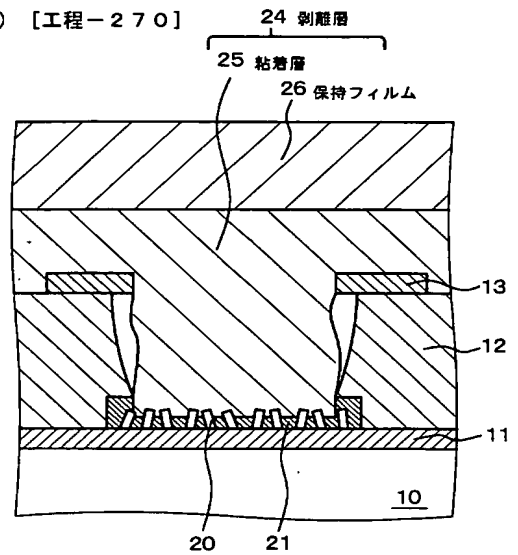
(B) 【工程-260】



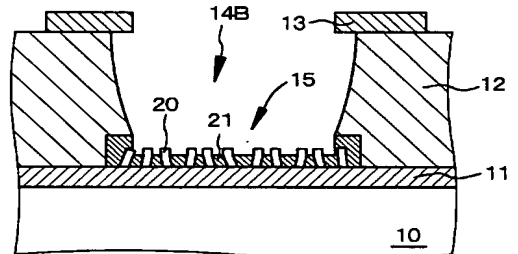
【図11】

【図11】

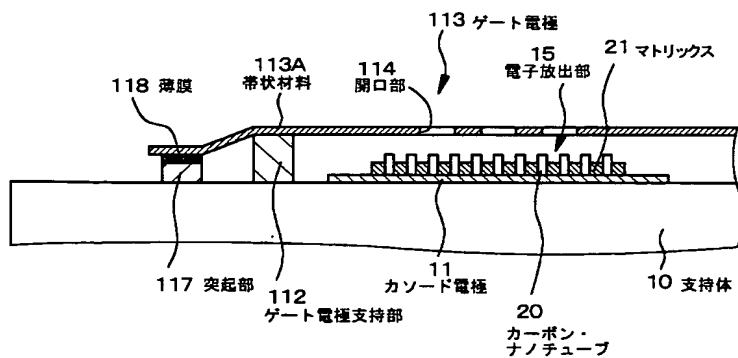
(A) 【工程-270】



(B) 【工程-260】



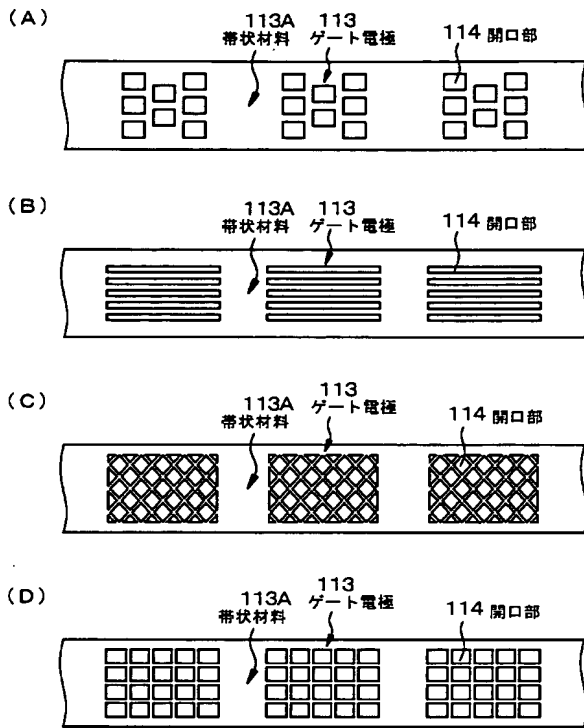
【図14】



【図14】

【図15】

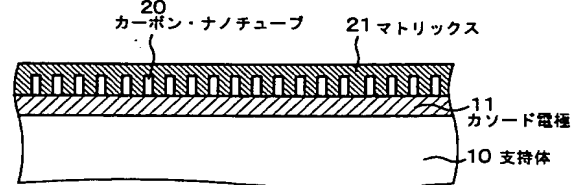
【図15】



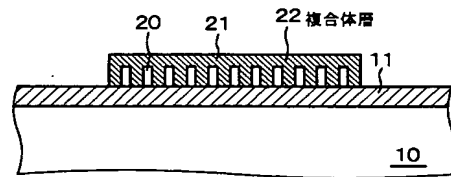
【図16】

【図16】

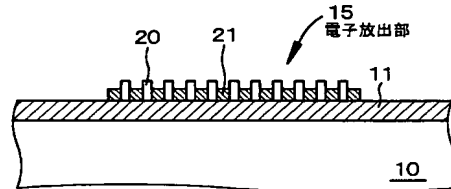
(A) 【工程-520】



(B) 【工程-530】

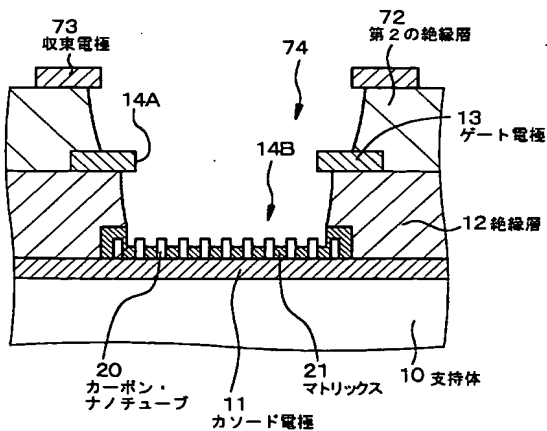


(C) 【工程-540】



【図20】

【図20】



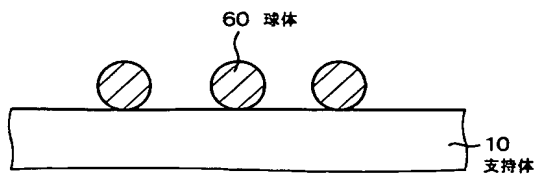
【図17】

【図18】

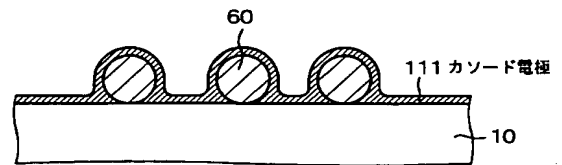
【図17】

【図18】

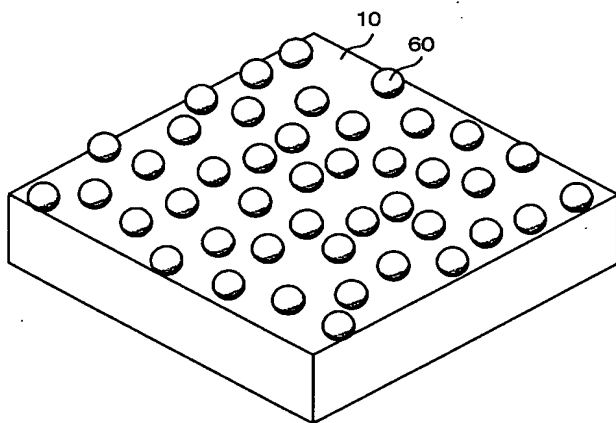
(A)



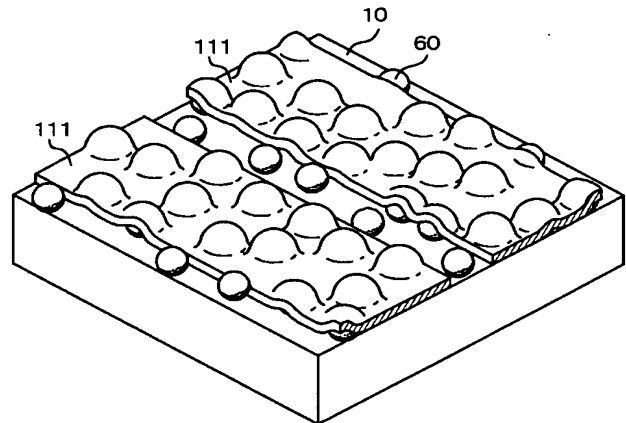
(A)



(B)

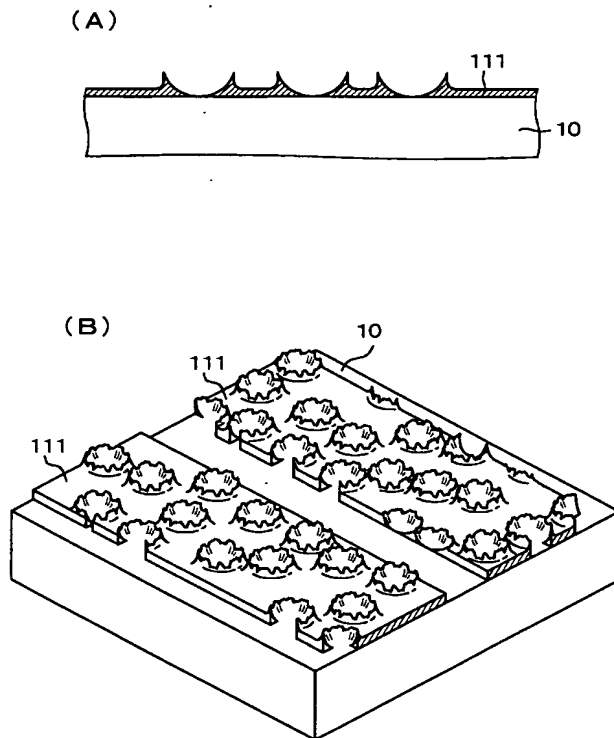


(B)



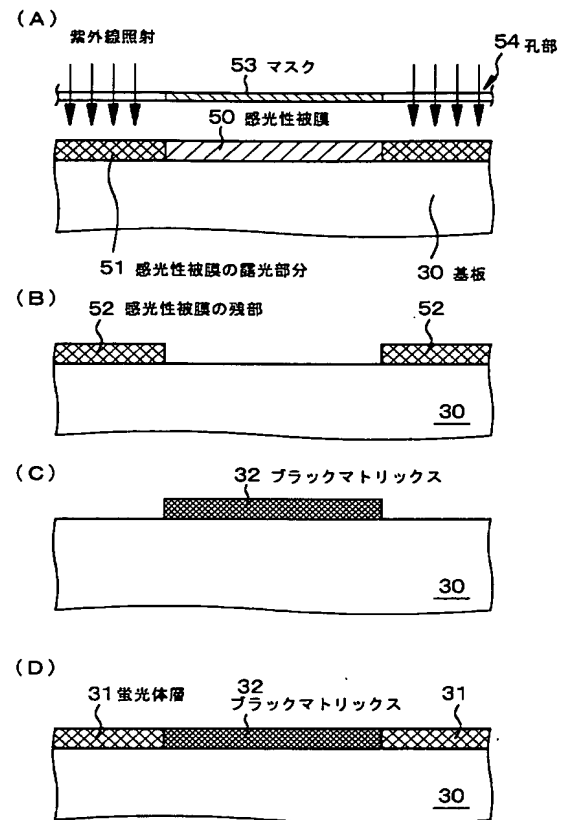
【図19】

【図19】



【図21】

【図21】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.